



A. W. Palmer
Cambridge
12 - 31 - '85

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

FÜNFTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

IN VIER ABTHEILUNGEN.

ANORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. A. MICHAELIS,

Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Aachen.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND MEHREREN TAFELN, ZUM THEIL IN FARBENDRUCK.

DRITTE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1884.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. A. MICHAELIS,

Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Aachen.

AUF GRUND VON

OTTO'S AUSFÜHRLICHEM LEHRBUCH DER CHEMIE

NEU BEARBEITET.

FÜNFTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

IN VIER ABTHEILUNGEN.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND MEHREREN TAFELN, ZUM THEIL IN FARBENDRUCK.

DRITTE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1884.

SPECIELLE CHEMIE

DER

METALLE.

INHALTSVERZEICHNISS.

Die Classe der eigentlichen Metalle umfasst nach unserer Eintheilung der Elemente folgende 36 Elemente[1]):

1. Aluminium.	13. Gold.	25. Osmium.
2. Baryum.	14. Indium.	26. Palladium.
3. Beryllium.	15. Iridium.	27. Platin.
4. Blei.	16. Kalium.	28. Quecksilber.
5. Cadmium.	17. Kobalt.	29. Rhodium.
6. Caesium.	18. Kupfer.	30. Rubidium.
7. Calcium.	19. Lanthan.	31. Ruthenium.
8. Cerium.	20. Lithium.	32. Silber.
9. Didym.	21. Mangan.	33. Strontium.
10. Erbium.	22. Magnesium.	34. Thallium.
11. Eisen.	23. Natrium.	35. Yttrium.
12. Gallium.	24. Nickel.	36. Zink.

Zu diesen Elementen kommt noch eine ganze Reihe zum Theil in der letzteren Zeit neu entdeckter, deren Existenz aber noch nicht ganz sicher nachgewiesen und von denen wahrscheinlich einige unter einander identisch sein werden. Die meisten derselben finden sich in der Gadolinit- und Samarskiterde und gehören in die Cergruppe. Es sind: Terbium, Mosandrum, Philippium, Decipium, Scandium, Thulium, Holmium, Samarium, Norwegium, Vespium, Actinium. Auch werden, wie wir schon in der Einleitung, S. *10* gesehen, einige der bei den Nichtmetallen beschriebenen Elemente von manchen Chemikern zu den Metallen gerechnet, besonders das Wismuth, Antimon, Zinn. Bei der vergleichenden Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Metatle sollen diese Elemente mit angeführt werden, da der physikalische Charakter derselben demjenigen der Metalle ganz ähnlich ist.

Alle Metalle, nur das Quecksilber ausgenommen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, und mit wenigen Ausnahmen sind auch alle Verbindungen der Metalle fest; flüssige und gasförmige anorganische Metallverbindungen gehören zu den Seltenheiten.

Die Metalle lassen sich schmelzen, haben einen starken Glanz (Metallglanz), sind gute Leiter der Elektricität und der Wärme. Viele derselben

---

[1]) Nach Abzug der meistens mit bei den Metallen aufgeführten Elemente der Nebengruppen der Nichtmetalle. Auch in der Zusammenstellung I. Abth., Einl., S. *7*, finden sich diese Elemente bei den Metallen.

1*

besitzen einen gewissen Grad von Weichheit und Zähigkeit, so dass sie gehämmert, gewalzt, zu Draht gezogen werden können; andere zeigen sich spröde, zerspringen unter dem Hammer[1]). Manche dieser Eigenschaften sind indess an gewisse Bedingungen geknüpft, die Metalle besitzen sie nicht unter allen Umständen. So können z. B. die im gewöhnlichen Leben häufig gebrauchten Metalle, Eisen, Kupfer, Blei, Silber, Gold u. s. w., durch welche Jedermann mit den äusseren und den leichter verständlichen physikalischen Eigenschaften der Metalle vertraut geworden ist, im Zustande grosser Vertheilung erhalten werden, in welchem sie keine Aehnlichkeit mit dem Metalle im gewöhnlichen Zustande haben (s. physikalische Eigenschaften der Metalle).

Den Alten waren nur sieben Metalle bekannt, nämlich Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Zinn und Quecksilber, und selbst noch bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts kannte man nur zwölf Metalle. Die Ausbildung der analytischen Chemie, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, vermehrte die Zahl der Metalle sehr rasch, und Davy's im Jahre 1807 gemachte Entdeckung, dass die bis dahin für einfache Körper gehaltenen Alkalien und Erden Oxyde von Metallen seien, lehrte nach und nach eine ganze Reihe von zum Theil sehr interessanten Metallen kennen.

In den ältesten Zeiten findet sich keine Ansicht über die Natur der Metalle ausgesprochen; doch scheint es, als ob man an eine noch fortdauernde Bildung dieser Körper geglaubt habe. In den Schriften der arabischen Chemiker ist die erste Theorie über die Zusammensetzung derselben aufgestellt. Quecksilber mit Schwefel verbunden, ist, nach Geber, die Materie der Metalle; auch Arsenik nennt er als dritten Bestandtheil, fügt jedoch hinzu, dieser sei dem Schwefel ganz analog. Die Verschiedenheit der Metalle ist, nach ihm, durch das verschiedene Verhältniss und die verschiedene Reinheit dieser Bestandtheile bedingt. Der Schwefel ist die Ursache der Verbrennlichkeit und meist auch der Farbe und je nach dem Grade des Fixirtseins wirkt ein Gehalt an ihm das Schmelzen fördernd oder hindernd.

Bis zum vierzehnten Jahrhundert stimmen alle Chemiker Geber's Ansichten bei. Im fünfzehnten Jahrhundert wird, neben Schwefel und Quecksilber, auch das Salz als ein Bestandtheil der Metalle angenommen. Wenn es bei den früheren Chemikern unentschieden bleibt, ob die angenommenen Bestandtheile der Metalle mit dem darstellbaren Schwefel und Quecksilber für identisch gehalten werden, so spricht es Basilius Valentinus entschieden aus, dass dem nicht so sei[2]). „Mercurius selbst ist Metallum,“ sagt er, „kann deshalb kein Samen sein. — So auch ist der gemeine Sulfur des Metalles Speise, wie kann er denn Samen sein?“ Boyle bestritt die Zusammensetzung der Metalle aus Quecksilber, Schwefel und Salz, und Kunkel bestritt, dass Schwefel darin enthalten sei. Becher stellte die Ansicht auf, dass die Metalle aus verschiedenen einfachen Erden bestehen, deren eine bei der Verkalkung abgeschieden werde, bezeichnete diese Bestandtheile jedoch gleichfalls noch als Schwefel, Quecksilber, Salz

---

[1]) Man sieht bei der Besprechung der allgemeinen Eigenschaften der Metalle, wie zweckmässig es ist, die Elemente der Nebengruppen der Nichtmetalle davon auszuschliessen. — [2]) Die genannten Bestandtheile der Metalle sollten wahrscheinlich nur verschiedene Qualitäten derselben repräsentiren. Vergl. Einleitung, S. 5.

oder brennbare Erde. Stahl gründet sodann die ein volles Jahrhundert herrschend gebliebene Theorie, dass die Metalle aus eigenthümlichen Metallkalken und Phlogiston bestehen (siehe Sauerstoff). Abweichende Meinungen darüber äusserten Hoffmann und Boërhave, aber Stahl's Lehre wurde als die allgemeine angenommen; ihre weiteste Ausbildung erlangte sie um 1770. Sie wurde durch Lavoisier gestürzt, welcher die Metalle als einfache Körper betrachtete und dessen Meinung gegen die der Phlogistiker die Oberhand behielt, welche Wasserstoff, der mit Phlogiston identisch sei, in den Metallen nachweisen wollten. Spätere Versuche, einzelne Metalle als Wasserstoffverbindungen zu betrachten, blieben ohne Einfluss auf die Wissenschaft (Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. III, S. 89 u. f.).

Die Benennung Metalle rührt, wie Plinius angibt, aus dem Griechischen her und erinnert daran, dass das Vorkommen eines Metalles nie vereinzelt ist, sondern dass die Gänge derselben hintereinander, μετ' ἄλλα, gefunden werden (a. a. O.).

Eintheilung der Metalle.

Hämmerbarkeit galt, nächst dem eigenthümlichen Glanze und der Schmelzbarkeit, in früherer Zeit als ein Hauptcharakter der Metalle, weil die den Alten bekannten sechs festen Metalle diese Eigenschaft besassen. Als man später Metalle kennen lernte, denen bei den übrigen Eigenschaften der Metalle die Eigenschaft, hämmerbar zu sein, abging, unterschied man diese Metalle als Halbmetalle von den eigentlichen Metallen. Diese Eintheilung in Metalle und Halbmetalle, gestützt auf Hämmerbarkeit und Sprödigkeit, wurde bei weiterer Vermehrung der Zahl der Metalle lange Zeit hindurch allgemein beibehalten und findet sich noch jetzt bisweilen in populären naturwissenschaftlichen Werken.

Nach dem Verhalten im Feuer hat man die Metalle in edle und unedle getheilt. Zu den edlen zählt man die, welche im Feuer ihren Glanz, überhaupt die metallische Beschaffenheit behalten, wie Gold, Silber, Platin; zu den unedlen die, welche im Feuer, bei Zutritt der Luft, die metallische Beschaffenheit verlieren, sich verkalken, das heisst oxydirt werden, wie Blei, Zinn, Zink, Eisen.

Auch auf das verschiedene specifische Gewicht der Metalle hat man eine Eintheilung derselben gegründet. Man hat sie nämlich in Leichtmetalle und Schwermetalle geschieden, je nachdem ihr specifisches Gewicht unter 5·0 oder darüber liegt. Rationeller als diese rein willkürliche Grenze ist die Unterscheidung, dass Leichtmetalle solche sind, deren Oxyde ein grösseres specifisches Gewicht haben als die Elemente, während bei den Schwermetallen das Umgekehrte stattfindet [1]). Zu den Leichtmetallen gehören dann:

---

[1]) Diese Unterscheidung rührt von J. N. v. Fuchs her (Zippe, Geschichte der Metalle, Wien 1857, S. 20) und ist von H. Ludwig auf alle Elemente (Leicht- und Schwerelemente) ausgedehnt (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 538).

	Specifisches Gewicht
Kalium	0·865
(Kali	2·656)
Natrium	0·985
(Natron	2·805)
Rubidium	1·516
(Rubidion	?)
Cäsium und Cäsion	?
Lithium	0·594
(Lithion	?)
Calcium	1·578
(Kalk	3·08)
Strontium	2·542
(Strontian	3·932)
Baryum	4·0
(Baryt	4·732)
Magnesium	1·743
(Magnesia	3·2)
Beryllium	2·1
(Beryllerde	2·96)
Aluminium	2·67
(Thonerde	4·15)

und wahrscheinlich auch Yttrium, Erbium, Cerium, Lanthan, Didym. Bei den übrigen Metallen, den Schwermetallen, sind die Oxyde leichter als die Metalle.

Als durch zahlreiche Untersuchungen das chemische Verhalten der Metalle nach allen Richtungen hin erforscht wurde, und man namentlich die Verbindungen derselben mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w., die Verbindungsverhältnisse, die Krystallform der Verbindungen genau kennen lernte, konnte es der Beobachtung nicht entgehen, dass manche Metalle in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen, und versuchte man nun die Metalle in gleichsam natürliche chemische Gruppen zu bringen, denen ähnlich, wie sie bei den Nichtmetallen von Schwefel, Selen und Tellur, Fluor, Chlor, Brom und Jod gebildet werden. Diese Versuche haben erst Erfolg gehabt, nachdem das periodische Gesetz (Einleitung S. *115*) von Meyer und Mendelejeff entdeckt wurde. Danach zerfallen die Metalle in folgende natürliche Gruppen:

1. Alkalimetalle.

Kalium	K
Rubidium . . .	Rb
Cäsium	Cs
Natrium	Na
Lithium	Li.

2. Erdalkalimetalle.

Calcium	Ca
Strontium . . .	Sr
Baryum	Ba.

3. Magnesiumgruppe.

Beryllium . . .	Be
Magnesium . . .	Mg
Zink	Zn
Cadmium . . .	Cd.

4. Bleigruppe.

Blei	Pb
Thallium . . .	Tl.

5. Kupfergruppe.

Kupfer	Cu
Silber	Ag
Quecksilber . . .	Hg.

6. Cergruppe.

Yttrium	Y
Lanthan	La
Cer	Ce
Didym	Di
Erbium	Er.

7. Aluminiumgruppe.

Aluminium . . .	Al
Indium	In
Gallium	Ga.

8. Eisengruppe.

Mangan	Mn
Eisen	Fe
Nickel	Ni
Cobalt	Co.

9. Goldgruppe.

Gold	Au
Platin	Pt
Ruthenium . . .	Ru
Rhodium . . .	Rh
Palladium . . .	Pd
Iridium	Ir
Osmium	Os.

Die basischen Oxyde der Metalle der ersten Gruppe, der Alkalimetalle, sind farblos, sehr löslich in Wasser, reagiren stark alkalisch und sind die stärksten Basen. Sie werden gemeinschaftlich Alkalien genannt und haben die Namen: Kali, Caesion, Rubidion, Natron, Lithion. Das Lithium bildet durch sein Chlorid, basisches Oxyd und Phosphat den Uebergang zu der folgenden Gruppe.

Zu dieser, welche die Erdalkalimetalle enthält, wird vielfach auch noch das Magnesium (besonders in Lehrbüchern der analytischen Chemie) hinzugerechnet. Die basischen Oxyde der Metalle der zweiten Gruppe sind ebenfalls farblos, in Wasser löslich, aber weniger löslich als die Alkalien, reagiren alkalisch und sind starke Basen. Sie heissen gemeinschaftlich alkalische Erden (Baryt, Strontian, Kalk). Entsprechend dem oben Gesagten wird auch wohl das Magnesiumoxyd, die Magnesia (Bittererde, Talkerde) zu den alkalischen Erden gerechnet.

Das erste Element der dritten und siebenten Gruppe und die Elemente der Cergruppe wurden früher als Erdmetalle, als Metalle der Erden bezeichnet, wobei man unter Erde jede nicht metallische und unverbrennliche Substanz bezeichnete. Die Oxyde hatten den Namen Beryllerde, Thonerde, Cererde u. s. w. Wie wir in der zweiten Abtheilung (S. 956) gesehen, wurde auch die Kieselsäure, Titansäure, Zirconsäure als Erde bezeichnet und auch jetzt noch wird für einige dieser Oxyde diese Bezeichnung angewandt. Die Erden sind farblos, ganz unlöslich in Wasser, reagiren deshalb nicht alkalisch und sind schwache Basen, die sich gegen starke Basen auch als schwache Säuren verhalten können. Alle übrigen Metalle bezeichnete man früher als Erzmetalle und auch jetzt noch ist diese Bezeichnung sehr bequem, wenn man alle diese Metalle mit einem Worte bezeichnen will. Der Name wird deshalb in dem Folgenden vielfach angewandt werden. Die Elemente der einzelnen Gruppen zeigen meistens denselben chemischen Werth, und sind durch gleiche chemische Zusammensetzung und Isomorphismus der entsprechenden Verbindungen mit einander verbunden (vgl. Einleitung S. *115*).

Vorkommen der Metalle.

Mehrere Metalle finden sich auf der Erde im metallischen Zustande, gediegen, wie man sagt. Sie gehören alle zu der früher als Erzmetalle bezeichneten Classe von Metallen. Ist ein Metall sehr überwiegend, so werden sie nach diesem benannt; ist dies nicht der Fall, so erhalten sie wohl besondere Namen. Das gediegene Platin enthält stets Palladium, Iridium, Rhodium, auch Eisen; das gediegene Gold stets Silber; das silberreiche heisst Electrum. Das Osmium-Iridium ist eine Legirung von Iridium, Osmium und Ruthenium. Das Vorkommen der sehr edlen Metalle, Gold, Platin u. s. w., in gediegenem Zustande erklärt sich aus dem sehr schwachen Vereinigungsstreben derselben zu Sauerstoff und Schwefel. Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth werden ebenfalls gediegen angetroffen, die ersten drei indess vorzugsweise vererzt.

Die übrigen Metalle der Classe der Erzmetalle finden sich, entweder ausschliesslich oder doch wesentlich, nur vererzt, so Blei, Zinn, Zink, Eisen, Mangan u. s. w. Die Erze sind hauptsächlich Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff (Oxyde), oder mit Schwefel (Schwefelmetalle), seltener unlösliche Salze der Oxyde, z. B. Kohlensäuresalze.

Die gediegenen Metalle kommen in Gesteinen der ältesten Formationen eingesprengt vor, meist nur in kleinen Partikeln (Gold), oder in Zertrümmerungs- und Zersetzungsproducten dieser Gesteine, in angeschwemmten Ablagerungen, Gerölle, Sand, aus denen sie dann durch einen Schlämmprocess, Waschprocess, gewonnen werden (Goldwäschen, Platinwäschen). Von denjenigen Metallen, welche nicht ausschliesslich gediegen vorkommen, werden nicht selten kleinere oder grössere Massen gediegen als Begleiter ihrer Erze angetroffen (Silber, Quecksilber, Kupfer).

Die Erze bilden Lager in den Gesteinen verschiedener Formation, sind häufig die Ausfüllungsmasse von Spalten und Höhlungen der Gesteine älterer Formationen, bilden so Gänge und Stöcke. Das Vorkommen der Erze hat oft viel Räthselhaftes, namentlich wegen der Mannichfaltigkeit von interessanten Mineralien, von denen sie begleitet sind. Wie die gediegenen Metalle sind auch die Erze bisweilen von der ursprünglichen Lagerstätte, nach Zertrümmerung des Gesteins, weggeschwemmt und an anderen Orten wieder abgelagert worden (Zinnerz — Seifenwerke).

Erdmetalle, Erdalkalimetalle und Alkalimetalle kommen metallisch, gediegen, in der Erdrinde nicht vor, weil ihr Vereinigungsstreben zu Sauerstoff sehr gross ist und sie aus ihren Verbindungen nur sehr schwierig abgeschieden (reducirt) werden. Auch Schwefelverbindungen dieser Metalle werden nicht angetroffen.

Da die Erden unlöslich in Wasser sind und unter Umständen ein sehr geringes Vereinigungsstreben zu Säuren zeigen, so kommen dieselben bisweilen frei vor; am häufigsten aber sind sie mit Kieselsäure zu unlöslichen Salzen verbunden, zu Silicaten.

Die alkalischen Erden und Alkalien können wegen ihrer Löslichkeit in Wasser und wegen ihres äusserst kräftigen Vereinigungsstrebens zu Säuren, das zu befriedigen bei der Bildung der Erdrinde sich hinreichend

Gelegenheit fand, nicht im freien, unverbundenen Zustande vorkommen. Die alkalischen Erden werden vorzugsweise in unlöslichen Verbindungen mit Kieselsäure, Kohlensäure und Schwefelsäure angetroffen; die Alkalien in unlöslichen Verbindungen mit Kieselsäure oder in löslichen mit Chlor, selten mit den anderen Halogenen.

Was man, im Gegensatz zu den Erzen, Gesteine nennt, so wie die durch Zertrümmerung und Verwitterung der Gesteine entstandene und noch entstehende cultivirbare, lockere, obere Erdschicht, besteht, mit Ausnahme der Quarzgesteine und des Quarzsandes, die im Wesentlichen Kieselsäure sind, aus Verbindungen der Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und Erden, weshalb man diese zusammen, im Gegensatz zu den Erzmetallen, Gesteinsmetalle nennen kann.

Lösliche Salze der Alkalien und alkalischen Erden, zum Theil erst durch Zersetzung der Gesteine entstanden, gehen in die Gewässer ein (Meerwasser, Soolwasser, Mineralwasser, Brunnenwasser, Quellwasser).

Physikalische Eigenschaften der Metalle im Allgemeinen.

Aus der langen Reihe der Metalle wird eine verhältnissmässig nur kleine Anzahl im metallischen Zustande benutzt. Einige Metalle sind nur wichtig, weil Verbindungen derselben Verwendung erleiden; andere haben nur für den Chemiker Interesse, da sie äusserst sparsam vorkommen und da auch Verbindungen derselben nicht für irgend einen Zweck gebraucht werden.

Von den Metallen, welche im metallischen Zustande mehr oder weniger ausgedehnte Verwendungen finden, und welche deshalb metallisch abgeschieden, zum Theil hüttenmännisch gewonnen werden, sind zu nennen: Gold, Silber, Platin (Palladium, Iridium, Rhodium), Quecksilber, Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink (Cadmium), Nickel (Antimon, Wismuth, Arsen), Aluminium, Kalium und Natrium.

Für jedes dieser Metalle lässt sich der Grund angeben, weshalb man es im metallischen Zustande verwendet. Gold und Silber sind wegen der Schönheit ihrer Farbe, wegen der ausserordentlichen Hämmerbarkeit und Ziehbarkeit, wegen der Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer, äusserst geschätzte Metalle, und diese schätzbaren Eigenschaften verleihen ihnen, im Verein mit dem nicht sehr häufigen Vorkommen, den hohen Handelswerth. — Platin erleidet Anwendung wegen seiner Hämmerbarkeit, der Schwerschmelzbarkeit, der Beständigkeit in Luft und Feuer, der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien. Wegen ähnlicher Eigenschaften wird auch das Palladium, indess bei seiner Seltenheit nur spärlich benutzt. — Iridium und Rhodium werden nur im Gemische mit Platin, zusammengeschmolzen mit Platin benutzt, welches Metall sie härter, noch strengflüssiger und widerstandsfähiger gegen chemische Agentien machen. — Das Quecksilber verdankt seine Benutzung im metallischen Zustande nur dem Umstande, dass es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. — Eisen und Kupfer werden vorzüglich wegen ihrer Hämmerbarkeit und Festigkeit angewandt; sie machen, weil sie häufig vorkommen, auch nicht schwierig

aus ihren Erzen zu gewinnen sind, die Abscheidung ähnlicher, aber weniger häufiger und weniger leicht zu gewinnender Metalle überflüssig. — Dasselbe gilt vom Zinn, Zink und Blei, die noch ausserdem durch Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet sind und mit anderen Metallen höchst werthvolle Gemische (Legirungen) geben. — Das Nickel, durch seine fast silberweisse Farbe und grössere Beständigkeit über dem Eisen stehend, wird vielfach an Stelle desselben oder an der des Kupfers benutzt, doch steht seiner ausgedehnteren Anwendung sein selteneres Vorkommen entgegen. Es gibt mit Kupfer und Zink zusammengeschmolzen das Neusilber. — Aehnlich wie mit Nickel verhält es sich mit Cadmium, dessen Eigenschaften denen des Zinks gleichen, aber in mancher Hinsicht ausgezeichneter als die des Zinks sind; es kommt zu sparsam vor, um das Zink ersetzen zu können, und kann deshalb nur ausnahmsweise für manche Zweke dienen, wo der Preis nicht in Betracht kommt. — Aluminium hat man in neuerer Zeit mehrfach an die Stelle des Silbers zu setzen gesucht, aber mit geringem Erfolge. — Kalium und Natrium, besonders das letztere, sind wichtig als Abscheidungsmittel mancher anderer Elemente, die sie wegen ihres kräftigen Vereinigungsstrebens aus deren Verbindungen deplaciren.

Bei den meisten der im metallischen Zustande benutzten Metalle sind es, wie man sieht, die physikalischen Eigenschaften, wegen deren sie Benutzung erfahren. Die Metalle zeigen hinsichtlich dieser Eigenschaften manches Uebereinstimmende und es ist sehr interessant, diese Eigenschaften vergleichend zu betrachten; deshalb mag das Folgende darüber gesagt werden.

Der Glanz. — Bei vollkommen ebener, reiner Oberfläche besitzen die Metalle den bekannten starken Glanz (Metallglanz) und reflectiren sie das Licht in hohem Grade, wie man es an polirtem Silber und Golde, an polirten Stahlwaaren und am Quecksilber, in unseren Glasspiegeln, beobachten kann. Im Zustande feiner Zertheilung oder bei unebener Oberfläche zeigen sie diesen Glanz nicht (gefälltes Gold, Platinschwamm; mattes Silber, mattes Gold); durch Drücken mit einem harten blanken Körper, z. B. mit geschliffenem Achat, kommt der Glanz zum Vorschein (Poliren der Metalle).

Die Farbe. — Die Farbe der meisten Metalle ist, wenn dieselben durch Schmelzen oder Hämmern in compacten Zustand versetzt sind, ein mehr oder weniger ins Graue sich ziehendes Weiss. Silber, Quecksilber, Zinn, Natrium, Aluminium haben eine sehr helle, fast völlig weisse Farbe. Platin, Blei und Eisen sind dunkler; Zink hat einen bläulichen Schein, Einige Metalle besitzen eine andere Farbe; das Gold ist bekanntlich gelb; das Kupfer roth. Bei feiner Zertheilung ist die Farbe der Metalle oft abweichend; das pulverförmige Gold ist braungelb, das pulverförmige Kupfer gelbroth, pulveriges Platin ist grau oder schwarz, pulveriges Eisen grau. Das matte Silber erscheint schneeweiss. Von der Farbe der Metallgemische, der Legirungen, wird später die Rede sein.

Die Schmelzbarkeit. — Der Schmelzpunkt liegt bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden hoch. Während das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, Kalium und Natrium noch unterhalb des Siedepunktes des Wassers schmelzen, können einige Metalle nicht durch die stärkste Hitze unserer Gebläseöfen, nur durch die Knallgasflamme zum Schmelzen gebracht werden. Die folgende Tabelle zeigt

die Schmelzpunkte einiger Metalle, welche im metallischen Zustande Anwendung erleiden; die höheren Temperaturen sind nur als annähernde zu betrachten:

Quecksilber . . .	— 40⁰
Gallium	+ 30
Kalium	62·5
Natrium	95·6
Lithium	180
(Zinn	235)
Thallium	294
Cadmium	315
Blei	334
Zink	423
Silber	1000
Kupfer	1090
Gold	1100

Die Flüchtigkeit. — Bei hinreichend hoher Temperatur lassen sich wahrscheinlich alle Metalle verdampfen, aber nur Quecksilber, Kalium, Natrium, Cadmium und Zink sind so flüchtig, dass sie destillirt resp. sublimirt werden können. Bei dem Ausbringen dieser Metalle aus ihren Erzen treten sie dampfförmig auf und werden durch Verdichtung der Dämpfe erhalten.

Krystallisirbarkeit. — Alle Metalle krystallisiren, aber es ist nicht immer leicht, sie in die Umstände zu bringen, unter denen sie die regelmässige Gestalt annehmen. Die nach dem Schmelzen erstarrten Metalle besitzen eine krystallinische Structur. Bei einigen Metallen ist dieselbe auf dem Bruche ausserordentlich deutlich und ausgesprochen, so beim (Wismuth, Antimon und) Zink; bei anderen ist sie auf dem Bruche wenig deutlich, aber sie zeigt sich meistens deutlich auf der Oberfläche, oder kommt beim Aetzen mit Säuren zum Vorschein.

Um ausgebildete Krystalle der Metalle zu erhalten, wendet man das Verfahren an, nach welchem aus geschmolzenen Schwefel ausgebildete, nicht verwachsene Krystalle erhalten werden. Man lässt nämlich eine grössere Menge des geschmolzenen Metalles im Tiegel so weit erkalten, bis sich eine starre Kruste an der Oberfläche gebildet hat, durchstösst oder durchschmilzt diese dann mit einem glühenden Eisenstabe und giesst den noch flüssigen Antheil des Metalls aus. Die so im Inneren der Metallmasse entstandene Höhlung ist mit mehr oder weniger deutlichen Krystallen ausgekleidet. Das Wismuth liefert auf diese Weise, wie wir schon 2. Abth., S. 612 gesehen, sehr schöne Krystalle; Blei, Zinn (Antimon) geben weniger deutlich ausgebildete Krystalle.

Wenn die Metalle langsam aus Lösungen, namentlich unter Mitwirkung des galvanischen Stroms, abgeschieden werden, so treten sie meistens in mehr oder weniger deutlichen Krystallen auf. So besteht das mittelst Kupfer aus Lösungen gefällte Silber aus kleinen Krystallen, und das Kupfer der galvanoplastischen Abformungen zeigt deutlich krystallinische Beschaffenheit. Unter gewissen Umständen lassen sich so völlig ausgebildete Krystalle erhalten. Die in der Natur gediegen vorkommenden Metalle sind öfters sehr gut krystallisirt, z. B. das Gold, das Silber, das Kupfer.

Nach G. Rose[1]) krystallisiren regulär (in Würfeln und Octaëdern): Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Zink, Cadmium, Eisen, Platin, Iridium, Palladium, Nickel; rhomboëdrisch: Zink, Palladium, Iridium, Osmium. — Zink, Iridium, Palladium sind also dimorph. Quadratisch krystallisirt das Zinn.

Die Härte. — Die Härte der Metalle, die Widerstandsfähigkeit gegen verletzende Einwirkungen, welche beim Schneiden, Feilen, Bohren, Drehen, Hobeln der Metalle in Betracht kommt, ist ausserordentlich verschieden. In der folgenden Tabelle findet sich die relative Härte einiger Metalle in Zahlen ausgedrückt, und dabei die Härte des Bleies = 1 gesetzt[2]).

Blei	1	Zink	11·7
Zinn	1·7	Silber	13·3
Wismuth . .	3·3	Aluminium .	17·3
Cadmium . .	6·9	Kupfer . . .	19·3
Gold	10·7	Platin . . .	24·0
Schmiedeeisen	60·7		
Gusseisen (graues) . .	64·0.		

Die Geschmeidigkeit und Sprödigkeit. — Sie steht in innigem Zusammenhange mit der Härte und Krystallisationsfähigkeit der Metalle. Wismuth und Antimon, welche unter allen Umständen eine vollkommen krystallinische Structur zeigen, sind so spröde, dass sie unter dem Hammer in Stücke zerspringen und zu dem feinsten Pulver zerstossen werden können. Die Geschmeidigkeit setzt einen gewissen Grad von Weichheit und Zähigkeit voraus und eine vollständige Vernichtung des krystallinischen Gefüges. Der Grad der Geschmeidigkeit ist sehr von der Temperatur abhängig; im Allgemeinen werden die Metalle in höherer Temperatur weicher und geschmeidiger. Das Eisen ist am weichsten über der Rothglühhitze; das Zink, welches bei gewöhnlicher Temperatur wenig zähe und vollkommen krystallinisch ist, wird zwischen 100° und 150° C. geschmeidig, in höherer Temperatur wieder spröde.

Die geschmeidigen Metalle sind hämmerbar und ziehbar, sie lassen sich unter dem Hammer bearbeiten, ausrecken, in Platten und Blech verwandeln, auswalzen, und können zu Draht ausgezogen werden.

Früher wurden Platten und Bleche der Metalle nur durch Aushämmern auf einem ebenen, glatten Amboss dargestellt (Hammerwerke), jetzt reckt man die Platten und Bleche, indem man die Metalle zwischen Walzen hindurchgehen lässt. Fig. 1 zeigt einen Theil eines Walzwerkes, mit den Walzen für Platten und Blech.

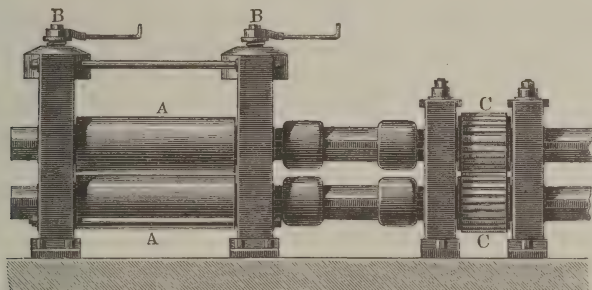
Die Walzen *AA*, von Gusseisen oder Stahl, lassen sich durch die Schrauben *BB*, welche auf das Lager der Walzen wirken, einander nähern und von einander entfernen. Sie erhalten eine entgegengesetzte Drehung auf die Weise, dass die Achse des einen breiten Stirnrades *C* an eine andere Achse gekuppelt wird, die ein mächtiges Schwungrad trägt und von Dampfkraft oder Wasserkraft bewegt wird, und dass dies Stirnrad in das zweite Stirnrad greift, und so die Bewegung auf die andere Walze überträgt. Das auszuwalzende Metallstück, vorläufig unter dem Hammer etwas

[1]) Pogg. Ann. **107**, 448. — [2]) Calvert und Johnson, Dingl. pol. J. **152**, 129; Karmarsch **153**, 415.

ausgeplattet, wird nun so oft zwischen den Walzen hindurchgeführt, indem man diese einander immer mehr nähert, bis die Platte oder das Blech hinreichend dünn ist.

Mittelst Walzen, welche nicht eine glatte Fläche haben, sondern welche runde, vierseitige oder anders geformte Oeffnungen von abnehmender

Fig. 1.

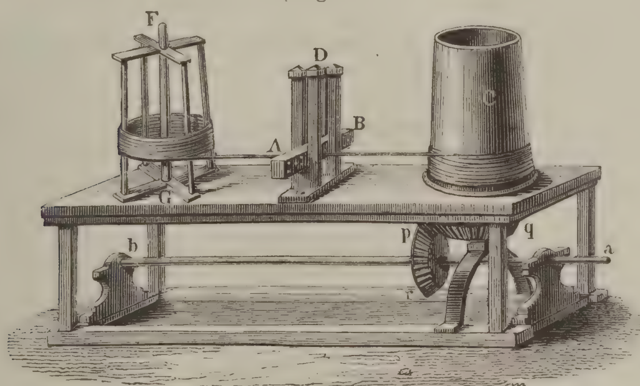


Grösse zwischen sich lassen (Façonwalzen, Kaliberwalzen), können auch Stäbe von beliebiger Form des Querschnitts und beliebiger Dicke gewalzt werden, z. B. Eisenbahnschienen (siehe bei Eisen).

Die äusserst zarten Blättchen einiger Metalle (Gold, Silber u. s. w.) werden durch Schlagen dünner Bleche zwischen Pergament und sogenannten Goldschlägerhäutchen erhalten (siehe bei Gold).

Die Verwandlung der Metalle in Draht geschieht auf die Weise, dass man Metallstäbe mit Hülfe einer Zange oder einer Trommel durch immer kleinere Löcher hindurch zieht, welche sich in einer Stahlplatte, dem Zieheisen, befinden. Die Stäbe verlängern und verdünnen sich dabei mehr und mehr, und werden endlich in das verwandelt, was man Draht nennt. — Fig. 2 zeigt einen Drahtzug neuerer Einrichtung. Der durch Auswalzen

Fig. 2.



erhaltene starke Draht kommt auf die Haspel FG; das freie zugespitzte Ende desselben wird durch die grösste Oeffnung des Zieheisens AB gesteckt und auf der Trommel C befestigt, welche ihre Drehung durch die koni-

schen Räder *pq* erhält. Von der Trommel kommt der Draht wieder auf die Haspel, um durch eine kleinere Oeffnung gezogen zu werden u. s. f.

Bei dem Hämmern, Auswalzen, Ausziehen erleiden die Metalle eine Veränderung in ihrer Molecularstructur, sie werden dichter, härter, elastischer, schliesslich sehr spröde, wie krystallinische Metalle. Durch Erhitzen oder Ausglühen erhalten sie die frühere Beschaffenheit wieder. Dies ist bei der Verwandlung der Metalle in Blech und Draht zu berücksichtigen, man muss sie daher wiederholt ausglühen oder erhitzen, um sie in dem erforderlichen Grade von Geschmeidigkeit zu erhalten.

Die Ziehbarkeit der Metalle ist keineswegs stets der Hämmerbarkeit proportional; einige Metalle lassen sich zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen und auswalzen, aber nicht zu feinem Draht ziehen. Es leuchtet ein, dass der Grad der Ziehbarkeit von dem Grade der Zähfestigkeit (siehe unten) abhängig ist; Metalle, welche nicht sehr zähfest sind, ertragen, sobald der Draht eine gewisse Dünne erreicht hat, nicht die Kraft, welche zum Durchziehen durch das Zieheisen erforderlich ist, sondern zerreissen, z. B. Blei und Zinn.

Die Angaben über die relative Hämmerbarkeit oder Walzbarkeit und Ziehbarkeit der Metalle, welche man in verschiedenen Werken findet, stimmen nicht mit einander überein; es herrscht also noch Ungewissheit. Die folgende Tabelle, in welcher die Metalle in der Reihenfolge stehen, in welcher sie abnehmend walzbar und ziehbar sind, ist aus Regnault entnommen:

Walzbar:	Ziehbar:
Gold	Gold
Silber	Silber
Kupfer	Platin
Zinn	Eisen
Platin	Nickel
Blei	Kupfer
Zink	Zink
Eisen	Zinn
Nickel.	Blei.

Hiernach sind Gold und Silber äusserst walzbar und ziehbar, während Zinn sehr walzbar, aber wenig ziehbar, Eisen wenig walzbar, aber sehr ziehbar ist.

Nach Girardin findet sogar eine Verschiedenheit zwischen Hämmerbarkeit und Walzbarkeit statt; er gibt die folgende Tabelle:

Hämmerbar:	Walzbar:	Ziehbar:
Blei	Gold	Platin
Zinn	Silber	Silber
Gold	Aluminium	Eisen
Zink	Kupfer	Kupfer
Silber	Zinn	Gold
Aluminium	Blei	Aluminium
Kupfer	Zink	Nickel
Platin	Platin	Palladium
Eisen.	Eisen	Zink
	Nickel	Zinn
	Palladium.	Blei.

Durch Anwendung gewisser Handgriffe gelingt es, Drähte von so grosser Feinheit darzustellen, wie sie auf gewöhnlichem Wege nicht zu erreichen ist. Wollaston durchbohrte einen Cylinder von Silber, steckte in denselben einen Platindraht, zog das Ganze mittelst des Drahtzuges zu einem sehr dünnen Drahte aus, und behandelte diesen hierauf mit verdünnter Salpetersäure, welche das Silber löste und das Platin ungelöst liess. Er erhielt so einen Platindraht, dessen Durchmesser nur $^{1}/_{300\,000}$ Zoll betrug. Es kann jedoch hierbei der Fall eintreten, dass durch den starken Druck die beiden Metalle sich mit einander legiren (vergl. S. 21, Anmerk.).

Die Festigkeit (Zähfestigkeit, Zähigkeit, Tragfähigkeit). — Die Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen zerreissende und zerbrechende Kräfte ist ziemlich proportional ihrer Härte. Die Festigkeit, welche sie bei dem Versuche, sie zu zerreissen, zeigen, bestimmt man auf die Weise, dass man das Gewicht ermittelt, durch welches Drähte oder Stäbe der verschiedenen Metalle von gleichem Durchmesser zerrissen werden. Man hängt die gleichlangen Drähte oder Stäbe auf, befestigt unten an denselben eine Wagschale und belastet diese, nach und nach, bis zum Zerreissen. In der nachstehenden Tabelle ist, nach Karmarsch[1]), das Gewicht angegeben, durch welches ein 1 Millimeter dicker Draht der Metalle (geglüht, wenn dies möglich) zerrissen wurde, und danach die relative Festigkeit, die des Bleies = 1·0 gesetzt, berechnet:

Blei	3·1	Pfund . .	1·0
Zinn	6·9	„ . .	2·2
Cadmium . .	9·5	„ . .	3·06
Aluminium .	18·0	„ . .	5·8
Zink	23·5	„ . .	7·58
Gold	27·0	„ . .	8·71
Silber . . .	29·0	„ . .	9·35
Kupfer . . .	37·0	„ . .	11·9
Platin . . .	44·0	„ . .	14·2
(Messing . .	56·0	„ . .	18·0)
Eisen . . .	56·5	„ . .	18·2
(Stahl . . .	96·0	„ . .	30·0).

Bei der Belastung der Drähte mit Gewichten findet eine Verlängerung der Drähte statt. Ueberschreitet das Gewicht nicht einen gewissen Betrag, so ziehen sich die Drähte, nach Entfernung des Gewichts, wieder auf die ursprüngliche Länge zusammen, wird aber dieser Betrag überschritten, so entsteht eine bleibende Verlängerung; man sagt dann: die Elasticitätsgrenze ist überschritten. Bei einer technischen Verwendung der Metalle, bei welcher die Zähfestigkeit in Betracht kommt, z. B. bei Hängebrücken, Ketten, darf diese Grenze nie, auch nur zeitweilig, überschritten werden, weil die mit der bleibenden Verlängerung eintretende Veränderung der Molecular-Structur die Zähigkeit ausserordentlich schwächt.

Die Festigkeit der Metalle, welche sie bei dem Versuche, sie zu zerbrechen, zeigen, pflegt dadurch bestimmt zu werden, dass man das Ge-

---

[1]) Dingl. pol. J. **153**, 415.

wicht ermittelt, welches zum Zerbrechen von gleich starken und gleich langen Stangen der Metalle erforderlich ist. Auch hierbei gibt es eine Elasticitätsgrenze, jenseits welcher die eintretende Biegung eine bleibende wird.

Die Festigkeit ist bei ein und demselben Metalle eine verschiedene nach der Behandlungsweise, welcher dasselbe unterworfen war; so ist z. B. die Zähfestigkeit des ausgeglühten Stahldrahtes weit geringer als die des nicht geglühten.

Zahlreiche Erfahrungen haben bewiesen, dass die zähen Metalle durch anhaltende Erschütterung, durch oft wiederholte Biegung und Drehung (Torsion), auch wenn dabei die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, eine Veränderung der Structur erleiden, nämlich krystallisirt und damit spröde werden. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur bleiben also die Theilchen des starren Metalls unter diesen Umständen nicht in der gezwungenen Lage, in welche sie durch Schmieden, Walzen, Ausziehen versetzt worden sind; sie gruppiren sich mit der Zeit anders. Abwechselnde Temperaturerhöhung und Abkühlung scheint die Veränderung der Molecularstructur sehr zu befördern. Für die Verwendung der Metalle ist dieser Gegenstand von der höchsten Wichtigkeit. Die vollkommen zähen, sehnigen Achsen der Eisenbahnwagen werden nach längerem Gebrauche krystallinisch, spröde und zerbrechlich, und geben dadurch eine nicht völlig zu beseitigende Ursache zu Unglücksfällen auf den Eisenbahnen ab.

Die Schweissbarkeit. — Die geschmeidigen Metalle lassen sich schweissen, das heisst, Theile derselben lassen sich durch Schmieden und Drücken zu einer Masse vereinigen, etwa so, wie einzelne Stücke Teig zu einem einzigen Stücke zusammengeknetet werden können. Die Schweissbarkeit setzt einen gewissen Grad von Erweichung voraus, welchen die schweissbaren Metalle bei verschiedenen Temperaturen annehmen. Es ist dazu nöthig, dass das etwaige krystallinische Gefüge in unkrystallinisches, amorphes übergeführt wird, denn nur armorphe Körper gehen beim Erhitzen nicht plötzlich aus dem starren Zustande in den flüssigen über, sondern zeigen den Uebergangszustand der Erweichung.

Am wichtigsten ist die Schweissbarkeit des hämmerbaren Eisens und Platins. Bündel von Eisenstäben, selbst Eisendrähten, werden durch Schmieden bei lebhafter Hellrothglühhitze (Schweisshitze) zu einer compacten homogenen Masse vereinigt. Poröses, schwammiges Platin gibt, bei Weissglühhitze geschlagen, eine dichte hämmerbare Masse von Platin. Poröses Kupfer und schwammiges Blei lassen sich schon bei niederer Temperatur durch Drücken und Hämmern in dichte Massen verwandeln, und Stücke von Kalium können mit der Hand zusammengeknetet werden. Man erkennt, dass bei dem Schweissen ein Uebergang der Adhäsion in Cohäsion erfolgt; vollkommen reine Oberfläche, welche diesen Uebergang allein ermöglicht, ist dazu erforderlich. Das Glänzendwerden der porösen oder pulverigen geschmeidigen Metalle unter dem Polirstahle deutet an, dass alle Metalle in einem gewissen Grade schweissbar sind.

Das specifische Gewicht. — Das specifische Gewicht der Metalle ist sehr verschieden, denn während Kalium und Natrium auf dem Wasser schwimmen, ist das Platin über 21 Mal so dicht als Wasser. Die folgende Tabelle zeigt die specifischen Gewichte der bekannteren Metalle:

	Specifisches Gewicht	Beobachter
Kalium . . .	0·865 . .	Gay-Lussac und Thenard
Natrium . . .	0·97223 . .	" " "
	0·985 . .	Schröder
Rubidium . .	1·516 . .	Bunsen
Lithium . .	0·594 . .	"
Calcium . . .	1·578 . .	Bunsen und Matthiessen
Strontium . .	2·542 . .	Bunsen
Baryum . . .	4·0 . .	Clarke
Magnesium . .	1·743 . .	Bunsen
Beryllium . .	2·1 . .	Debray
Aluminium . .	2·670 . .	Wöhler
Lanthan . . .	6·163 . .	Hillebrand und Norton
Cer	6·628 bis 6·728	" " "
Didym . . .	6·544 . .	Hillebrand und Norton
Zink	6·915 . .	Karsten
Mangan . . .	7·138 . .	Brunner
Eisen	7·79 . .	Karsten
Kobalt . . .	8·957 . .	Rammelsberg
Nickel . . .	8·637 . .	Brunner
Cadmium . .	8·636 . .	Karsten
Kupfer . . .	8·958 . .	Schröder
Silber . . .	10·428 . .	Karsten
Blei	11·445 . .	"
Thallium . .	11·86 . .	Crookes
Palladium . .	11·4 . .	Deville und Debray
Ruthenium . .	11·4 . .	" " "
Rhodium . .	12·1 . .	" " "
Quecksilber .	13 55 . .	Regnault
Gold	19·265 . .	Matthiessen
Osmium . . .	22·48 . .	Deville und Debray
Iridium . . .	22·40 . .	" " "
Platin . . .	21·50 . .	" " "

Wärmeleitungsfähigkeit. — Die Metalle sind sämmtlich gute Wärmeleiter, aber ihre Leitungsfähigkeit ist doch sehr verschieden. Die Angaben über die relative Leitungsfähigkeit derselben weichen sehr von einander ab. Die folgenden Tabellen, in denen die Leitungsfähigkeit des Silbers = 100 gesetzt ist, zeigen dies.

Nach Calvert und Johnson:

Silber . . .	100	Cadmium . .	57·7
Gold	98·1	Eisen . . .	43·6
Kupfer . .	84·5	Zinn . . .	42·2
Quecksilber .	67·7	Platin . . .	37·9
Aluminium .	66·5	Blei	28·7
Zink . . .	64·1	Wismuth . .	6·1

Nach Wiedemann und Franz:

Silber	100
Kupfer . . .	73·6
Gold	53·2
Zinn	14·5
Eisen	11·9
Blei	8·5
Platin	8·4
Wismuth . . .	1·8

Durch Umstände, welche die Molecularstructur der Metalle abändern, wird auch die Leitungsfähigkeit derselben geändert. Die Leitungsfähigkeit für Elektricität ist, nach Wiedemann und Franz, wahrscheinlich der Leitungsfähigkeit für Wärme proportional.

Die Wärmecapacität (specifische Wärme). — Auch die Wärmecapacität der Metalle ist sehr verschieden, das heisst, die Metalle bedürfen eine sehr verschiedene Menge von Wärme zur Erhitzung um dieselbe Anzahl von Thermometergraden. Es ist jedoch das Product von der specifischen Wärme in das Atomgewicht nahezu constant, etwa = 6·2 (Gesetz von Dulong und Petit). Es ist schon in der Einleitung S. *78* bei der Bestimmung des Atomgewichts aus der specifischen Wärme ausführlich besprochen worden.

Legirungen und Amalgame.

Die festen Metalle lassen sich mit einander in dem verschiedensten Verhältnisse zu sogenannten Legirungen [1]) zusammenschmelzen, und auch das flüssige Quecksilber gibt mit den festen Metallen Legirungen, die man aber Amalgame [2]) nennt. Die Legirungen und Amalgame haben vollkommen metallisches Ansehen; sie sind, wie die Metalle, bald hämmerbar und ziehbar, bald spröde, und theilen mit den Metallen das gute Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität. Wie sehr die Legirungen den Metallen gleichen, zeigen die Silbermünzen, die Goldmünzen, das Neusilber, das Messing. Die Silbermünzen bestehen aus einer Legirung von Silber und Kupfer, die Goldmünzen aus einer Legirung von Gold und Kupfer, das Neusilber ist eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel; das Messing eine Legirung von Kupfer und Zink. Auch die in der Natur vorkommenden gediegenen Metalle, welche sehr gewöhnlich Legirungen sind (S. 8), beweisen die Aehnlichkeit der Legirungen und der Metalle.

Alle Legirungen sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, mit Ausnahme einer solchen von 1 Thl. Kalium und 3 Thln. Natrium.

Einige Metalle lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen, andere nur in bestimmten Verhältnissen. Silber und Gold, Silber und Blei gehören zu der ersten Classe, Zink und Blei zur zweiten, denn Zink vermag nur 1·2 Proc. Blei, und Blei nur 1·6 Proc. Zink aufzulösen [3]).

Matthiessen theilt die Metalle ihren Legirungen nach in zwei Classen. Zur ersten gehören Blei, Zinn, Zink, Cadmium, welche ihren Legirungen je nach der Menge, in welcher sie darin enthalten sind, mehr oder weniger ihre physikalischen Eigenschaften übertragen. Die Metalle der zweiten Classe, zu der fast alle ausser den vorhin genannten gehören, verleihen ihren Legirungen nicht ihre physikalischen Eigenschaften in dem Verhältniss, in dem sie darin vorkommen.

---

[1]) Vom italienischen *legare*, binden. — [2]) Nach Libavius ist das Wort durch Corruption des griechischen *μάλαγμα*, erweichender Körper, entstanden, nach Anderen stammt es aus dem Arabischen, da sich bei einigen alchemistischen Schriftstellern auch die Form Algamala findet. — [3]) Matthiessen und v. Rose, Proc. Roy. Soc. **11**, 430.

Ob die Legirungen nur Gemische oder chemische Verbindungen sind, ist nicht mit Sicherheit entschieden, jedoch das Erstere wahrscheinlicher. Vielfach lassen sich Legirungen in bestimmten Verhältnissen in krystallisirtem Zustande erhalten, z. B. solche von Zink und Antimon, von Gold und Zinn, Platin und Zinn, doch kann dabei die Zusammensetzung in gewissen Grenzen schwankend sein. So krystallisiren z. B. nach Cooke alle Legirungen von Antimon und Zink, welche von 43 bis 64 Proc. Zink enthalten, in demselben Systeme, und ebenso alle Goldzinnlegirungen von 27 bis 43 Proc. Goldgehalt.

Häufig scheiden sich auch beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Legirungen solche von bestimmter Zusammensetzung aus. So zerfällt eine Legirung aus Kupfer und Zinn beim langsamen Erkalten in eine rothe kupferreichere und eine weisse zinnreichere Legirung; eine Legirung von Kupfer, Silber und Blei zerfällt in bleihaltiges Kupfer und silberhaltiges Blei, eine Legirung von wenig Silber und viel Blei in reines Blei und silberreicheres Blei, und aus flüssigen Amalgamen scheiden sich krystallinische Legirungen, wirkliche Verbindungen, aus.

Die Ausscheidung fester, weniger leicht schmelzbarer Legirungen (Verbindungen) beim Erkalten geschmolzener Legirungen zeigt sich auch recht bestimmt an dem wiederholten zeitweiligen Stationärbleiben der Temperatur. Steckt man ein Thermometer in geschmolzenes Zinn, das etwa 50° bis 60° C. über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden ist, so sinkt das Quecksilber im Thermometer rasch eine Zeit lang, aber wenn die Temperatur auf 235° C. gekommen ist, so hört das Sinken plötzlich auf, das Quecksilber bleibt, je nach der Menge des Metalls, längere oder kürzere Zeit unverändert stehen, dann fängt es wieder an, allmälig zu fallen. Der Punkt, wo das Thermometer stationär bleibt, entspricht dem Erstarrungspunkte des Metalls; das Zinn entlässt bei seiner Erstarrung die latente Schmelzwärme, welche den Verlust an Wärme, der durch Ausstrahlung und Ableitung stattfindet, ausgleicht (compensirt); das weitere Erkalten beginnt nicht eher, als bis das Metall völlig fest geworden ist. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Erkalten aller geschmolzenen Körper, deren Zusammensetzung sich während des Erkaltens nicht ändert. Stellt man aber den Versuch mit manchen Legirungen an, z. B. mit der leichtschmelzbaren Legirung aus 2 Wismuth, 1 Zinn, 1 Blei, so findet man, dass beim Erkalten derselben das Thermometer mehrmals stationär wird, dreimal oder viermal. Jeder dieser Punkte entspricht der Erstarrung einer besonderen Verbindung, welche sich während des Erkaltens im krystallinischen Zustande ausscheidet. Nach der Ausscheidung der einen oder anderen dieser Verbindungen nimmt die Masse eine teigige Consistenz an, sie wird erst völlig fest, wenn die letzte Legirung oder Verbindung erstarrt ist. Lässt man eine geschmolzene Legirung aus Zinn und Blei erkalten, so bleibt schliesslich das Thermometer einige Zeit bei 181° C. stationär; dies ist der Erstarrungspunkt einer Legirung von Blei und Zinn, welche nach der Formel $PbSn_3$ zusammengesetzt ist; vorher scheidet sich Blei oder Zinn aus, — wobei das Thermometer ebenfalls stationär bleibt, — je nachdem das eine oder andere der beiden Metalle im Ueberschusse vorhanden ist. Aus manchen erstarrten Legirungen kann man den Ueberschuss des einen oder anderen Metalls durch Säuren, z. B. Salzsäure, auflösen, so dass dann eine krystallinische oder krystallisirte Verbindung (Legirung) zurückbleibt.

Die Ausscheidung von bestimmten Verbindungen der Metalle, beim Erstarren von Legirungen, hat eine grosse praktische Bedeutung, weil dadurch die Eigenschaft der erstarrten Legirungen sehr wesentlich bedingt ist. Es ist keineswegs gleichgültig, ob man eine Legirung langsam oder schnell erkalten lässt. Langsam erkaltete Legirungen haben ein ganz anderes Gefüge als schnell erkaltete, und die Härte und Sprödigkeit sind danach oft auch sehr verschieden.

Beim Legiren von manchen Metallen tritt eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung ein, die sich bis zum Erglühen steigern kann. Das Gleiche gilt auch für die Bildung der Amalgame, namentlich derjenigen der Alkalimetalle.

Der Schmelzpunkt der Legirungen liegt häufig beträchtlich niedriger als der ihrer Componenten. So schmilzt eine Legirung von 2 Wismuth, 1 Zinn und 1 Blei (Rose's Metall) schon bei 95 bis 98⁰, eine solche von 8 Blei, 15 Wismuth, 4 Zinn, 3 Cadmium schon bei 65⁰, obgleich der Schmelzpunkt der in den Legirungen enthaltenen Metalle zwischen 235⁰ und 334⁰ liegt.

Einige Legirungen werden von Säuren gelöst, obgleich ein darin enthaltenes Metall für sich in dieser Säure unlöslich ist, und umgekehrt lässt sich aus gewissen Legirungen ein Metall durch Säuren daraus nicht entfernen, obgleich dies Metall doch für sich darin löslich ist. Platin ist z. B. in Salpetersäure nicht löslich; behandelt man aber eine Legirung von Platin und Silber mit Salpetersäure, so werden beide Metalle gelöst. Dagegen wird das in Salpetersäure leicht lösliche Silber aus einer goldreichen Legirung nicht völlig ausgezogen. Nur einer Legirung, welche auf 2 Thle. Silber 1 Thl. Gold enthält, wird durch Kochen mit Salpetersäure alles Silber entzogen.

Viele Legirungen erleiden ausgedehnte praktische Anwendung, da die Eigenschaften derselben häufig in mancher Beziehnung denen der sie zusammensetzenden Metalle vorzuziehen sind. Das Gold wird durch einen Zusatz von Silber oder Kupfer härter, ebenso wird das Silber durch das Legiren mit Kupfer härter, beide Metalle werden dadurch geeigneter zu Münzen und Geräthschaften. Hierzu kommt noch, dass die Farbe der Legirung aus Gold und Kupfer eine sehr angenehme ist, dass die Farbe des Silbers durch einen nicht zu bedeutenden Zusatz von Kupfer nicht wesentlich verändert wird, und dass die Legirungen billiger sind. — Das Kupfer erhält durch das Legiren mit Zink eine schöne Farbe (Messing, Tombak, Bronze) und die Legirung kann zu Gusswaaren benutzt werden, was mit dem reinen Kupfer nicht der Fall ist. Ein Zusatz von Blei zu dem Messing macht, dass dasselbe die Feilen weniger verschmiert. — Durch Legiren mit einer gewissen Menge Zinn erhält das zähe aber weiche Kupfer eine gewisse Härte, wie sie für Geschütze erforderlich ist (Kanonenmetall). Durch grossen Zusatz von Zinn wird das Kupfer noch härter, aber auch spröder; diese Legirung ist sehr tönend und wird deshalb zu Glocken verwandt (Glockenmetall, Glockenspeise). — Mit Nickel und Zink legirt man das Kupfer, weil die Legirung eine weisse, der des Silbers ähnliche Farbe besitzt und sich sehr gut verarbeiten lässt (Neusilber). — Das Zinn wird mit Blei legirt, um die sogenannten Zinnwaaren weniger spröde, besonders aber auch, um sie billiger zu machen. — Ein Zusatz von Antimon macht das Zinn dünnflüssiger und härter; mit Antimon

legirtes Zinn wird deshalb vielfach verarbeitet (Britanniametall). — Das sehr weiche Blei wird durch Legiren mit einer gewissen Menge Antimon hart und die Legirung dringt beim Giessen in die zartesten Theile einer Form ein; man braucht sie deshalb zu Buchdruckerlettern (Letternmetall). So lässt sich für jede Legirung der Grund angeben, weshalb man sie anwendet.

Als Allgemeines über die Darstellung der Legirungen kann das Folgende gesagt werden. Bei Metallen von nicht zu verschiedenen Schmelzpunkten ist es in der Regel gleichgültig, ob man erst eins derselben zum Schmelzen bringt und dann das andere oder die anderen zugibt, oder ob man sie gemeinschaftlich zum Schmelzen erhitzt. Haben die Metalle sehr verschiedene Schmelzpunkte, so ist es am zweckmässigsten, die leichter flüssigen Metalle zuerst zum Schmelzen zu bringen und nach und nach die strengflüssigen einzutragen. Das Verhältniss, in welchem die Metalle legirt werden sollen, kommt auch in Betracht. Ist eine kleine Menge eines strengflüssigen Metalls mit einer grossen Menge eines leichterflüssigen zu legiren, so schmilzt man erst jenes mit einem Theile des letzteren zusammen; in gleicher Weise verfährt man im umgekehrten Falle. Um die Oxydation der Metalle bei dem Legiren zu verhindern, gibt man etwas Kohlenpulver in das Schmelzgefäss oder wirft etwas Talg oder Harz in dasselbe.

Bisweilen lassen sich Metalllegirungen erhalten, wenn man ein Metall mit dem Oxyde eines anderen Metalls, namentlich unter Zusatz von Kohle, schmilzt. Das Metall selbst oder die Kohle wirken dann reducirend auf das Oxyd, scheiden Metall ab, das sich mit dem anderen Metalle legirt. So wurde früher das Messing, die Legirung von Kupfer und Zink, nicht durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle dargestellt, sondern durch Schmelzen von Kupfer mit Zinkerz und Kohle.

In neuerer Zeit hat W. Spring[1]) gezeigt, dass sich auch durch blosses Zusammenpressen gepulverter Metalle Legirungen erhalten lassen, eine Beobachtung, die für die Theorie der Legirungen von grossem Interesse ist. So konnte durch Zusammenpressen von grob gepulvertem Wismuth, Cadmium und Zinn in dem Verhältnisse der Wood'schen Legirung durch einen Druck von 7500 Atmosphären, Pulvern des erhaltenen Metallblocks durch Feilen und abermaliges Pressen die Wood'sche Legirung mit allen ihren Eigenschaften (auch mit dem niedrigen Schmelzpunkte) erhalten werden. In ähnlicher Weise wurde auch Rose's Legirung erhalten.

Die Legirungsfähigkeit der Metalle gegen einander ist im Allgemeinen desto grösser, je chemisch ähnlicher sich die betreffenden Metalle sind. Eisen legirt sich leicht mit Mangan, Nickel, Kobalt, Gold, Platin, Aluminium (auch mit Arsen, Antimon, Chrom, Wolfram, Molybdän), weniger leicht mit Kupfer, schwer mit Zinn, Zink, Wismuth, gar nicht mit Blei und Silber. Kupfer, Gold, Silber legiren sich leicht mit den meisten Metallen, das Kupfer jedoch schwer mit Blei. Platin geht fast mit allen Metallen sehr häufig leicht schmelzbare Legirungen ein, so dass Platingefässe, wenn sie mit einem Körnchen eines anderen Metalles zusammenkommen, beim Erhitzen leicht durchlöchert werden.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 595.

Die Legirungen des Quecksilbers werden, wie schon gesagt, Amalgame genannt. Die Bildung derselben geht häufig schon beim directen Zusammenreiben der Metalle mit Quecksilber, namentlich beim Erwärmen vor sich. In dieser Weise lassen sich Amalgame der Alkalimetalle von Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Gold, Silber erhalten. Mitunter geht dabei die Bildung des Amalgams unter heftiger Reaction und Feuererscheinung vor sich, wie bei den Alkalimetallen, in anderen Fällen unter Abkühlung, wie bei Zinn, Blei, Wismuth. Werden 284 Wismuth, 118 Zinn und 201 Blei im fein zertheilten Zustande bei $+ 18^0$ in 1616 Thle. Quecksilber eingetragen, so erfolgt nach Döbereiner[1]) eine Abkühlung bis auf $- 10^0$. Auch durch Zusammenbringen von Quecksilber mit Metallsalzen werden Amalgame erhalten, mitunter in schönen Krystallen, wie beim Zusammenbringen mit einer Lösung von Silbernitrat (*Arbor Dianae*), ebenso wenn man einen schwachen galvanischen Strom durch die Lösung eines Metallsalzes gehen lässt, in die man etwas Quecksilber bringt, in welches der mit dem Zinkpole verbundene Draht eintaucht. Amalgame von mehreren Metallen, welche sich direct nicht in Quecksilber auflösen, z. B. von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, kann man dadurch erhalten, dass man Natriumamalgam mit einer Lösung der Chlorüre der genannten Metalle übergiesst. Auf diese Weise lassen sich auch die Amalgame von Baryum, Calcium u. s. w. erhalten. Auch indem man das Metall mit Quecksilbernitrat oder Quecksilberchlorid oder auch mit Quecksilber und einer verdünnten Säure zusammenbringt, lassen sich häufig Amalgame darstellen.

An Quecksilber reiche Amalgame sind meistens flüssig; die Amalgame der Alkalimetalle sind jedoch auch schon bei geringem Gehalte an Alkalimetall fest. Das Wismuthamalgam ist sehr dünnflüssig und macht auch andere Amalgame dünnflüssig. Die flüssigen Amalgame enthalten häufig feste Amalgame, Verbindungen in festen Verhältnissen, in Quecksilber suspendirt, indem sie beim Pressen festes Amalgam zurücklassen. Viele Amalgame können in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Beim Erhitzen über den Siedepunkt des Quecksilbers verlieren die Amalgame von Blei, Zinn, Cadmium, Wismuth alles Quecksilber, während die von Silber, Gold, Kupfer, Kalium, Natrium eine bestimmte Menge Quecksilber zurückhalten, indem Verbindungen von der Zusammensetzung $Ag_{13}Hg$, Au_9Hg, $Cu_{16}Hg$, K_2Hg, Na_3Hg zurückbleiben[2]). — Einige Amalgame erleiden technische Anwendung. So wird das Zinnamalgam zur Herstellung von Spiegeln, Gold- und Silberamalgam bei der Feuervergoldung und Feuerversilberung, das Cadmium- und Kupferamalgam zum Ausfüllen hohler Zähne benutzt.

Das Ueberziehen eines Metalles mit einem anderen Metalle.

Der hohe Preis der edlen Metalle gestattet eine nur beschränkte Verwendung derselben; man überzieht deshalb häufig unedle Metalle mit einer Schicht der edlen Metalle, namentlich Silber und Gold, und gibt

[1]) Schw. J. **42**, 182. — [2]) De Souza, Deutsch. chem. Ges. Ber. **8**, 1616; **9**, 1050.

ihnen auf diese Weise die werthvollen Eigenschaften dieser Metalle. Das Ueberziehen kann durch eine Operation geschehen, welche man das Plattiren nennt.

Legt man z. B. auf eine Kupferplatte, deren Oberfläche völlig blank ist, eine weit dünnere Silberplatte und walzt man beide Platten gemeinschaftlich dünn aus, so haften sie fest aneinander und es resultirt schliesslich ein Kupferblech, das mit einer dünnen Schicht Silber bedeckt ist und das zur Anfertigung der sogenannten plattirten Waarèn benutzt wird. Diese Waaren stehen an Schönheit den silbernen nicht nach und sind doch weit billiger. Das Ueberziehen kann aber auch dadurch geschehen, dass man das edle Metall aus einer chemischen Verbindung auf das unedle niederschlägt, was am häufigsten jetzt durch den galvanischen Strom geschieht. Die Operation heisst dann resp. das Versilbern oder Vergolden. Da sich die dünne Schicht des edlen Metalls bei dem Gebrauche und namentlich beim Putzen der Gegenstände abreibt, so ist es zweckmässig, zur Unterlage ein Metall von ähnlicher Farbe zu nehmen. An die Stelle des silberplattirten Kupfers, das namentlich an den Ecken und Kanten leicht roth wird, ist deshalb das galvanisch versilberte Neusilber getreten und für vergoldete Gegenstände nimmt man Messing oder eine ähnliche Legirung als Unterlage.

Auch mit unedlen Metallen werden andere unedle Metalle für verschiedene Zwecke überzogen. Kupfernen Gefässen gibt man im Innern einen Ueberzug von Zinn, weil das Zinn weniger leicht von sauren Massen, z. B. Speisen, angegriffen wird als das Kupfer. Man verreibt entweder das geschmolzene Zinn auf der vollkommen blanken Kupferfläche oder schlägt es aus der Lösung eines Zinnsalzes auf diese nieder (Verzinnen). Blei wird mit Zinn plattirt, weil die Bleiverbindungen, welche durch Einwirkung von Luft, Wasser und Säure entstehen, sehr giftig sind, das Zinn aber viel widerstandsfähiger gegen diese Einwirkung ist. Eisen wird oft verzinnt, weil es unverzinnt leicht rostet, von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen wird und diesen Geschmack und Färbung ertheilt. Auch mit Legirungen lassen sich Metalle überziehen; Gussgegenstände aus Zink können vermessingt oder verbronzt werden. Bei den verschiedenen betreffenden Metallen wird speciell von diesem Gegenstande geredet werden.

Allgemeines über die Verbindungen der Metalle mit Nichtmetallen.

Wie es zweckmässig war, die physikalischen Eigenschaften der Metalle übersichtlich und vergleichend zu betrachten, so ist es nicht minder zweckmässig, das Verhalten der Metalle gegen die Nichtmetalle und die Verbindungen der Metalle mit diesen, im Allgemeinen und vergleichend ins Auge zu fassen.

Metalle und Sauerstoff. — Alle Metalle können sich mit Sauerstoff verbinden und die meisten in verschiedenen Verhältnissen. Die Verbindungen sind theils Basen (basische Oxyde), theils Säureanhydride (Metallsäuren), theils indifferente Oxyde (Suboxyde und Superoxyde).

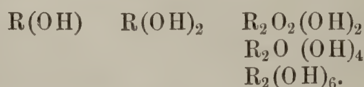
Basische Oxyde werden, mit seltenen Ausnahmen, von allen Metallen gebildet; Säureanhydride kommen nur in der Gruppe der Erzmetalle vor. Indifferente Oxyde finden sich in der Gruppe der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und der Erzmetalle; einige Superoxyde ausgenommen, sind sie von sehr geringer Erheblichkeit.

Die basischen Oxyde der Alkalimetalle, die Alkalien Kali, Cäsion, Rubidion, Natron und Lithion, sind sämmtlich nach der Formel $\overset{I}{R}_2O$ zusammengesetzt (R = 1 Atom Metall). Sie finden als solche wenig Anwendung und sind nur schwer darstellbar. Dagegen sind die Hydroxyde $R.OH$ (Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd) mit die gebräuchlichsten Reagentien und leicht darzustellen. Sie sind farblos, leicht löslich in Wasser, die stärksten Basen, reagiren stark alkalisch. Häufig werden diese Hydroxyde auch mit den Namen der Oxyde, Kali, Natron u. s. w. bezeichnet. Die indifferenten Oxyde der Alkalimetalle sind wenig bekannt.

Die basischen Oxyde der Erdalkalimetalle, die alkalischen Erden Baryt, Strontian, Kalk, sind nach der Formel $\overset{II}{R}O$ zusammengesetzt. Sie sind weisse oder graue erdige Massen, die leicht Wasser aufnehmen und dann in die Hydroxyde $\overset{II}{R}(OH)_2$ übergehen. Sie sind in Wasser löslich, wenn auch weniger als die Alkalihydroxyde, und starke Basen.

Die basischen Oxyde der übrigen Metalle (Erden und Erzmetalle) sind am häufigsten nach der Formel $\overset{II}{R}O$, seltener nach der Formel $\overset{III}{R}_2O_3$ oder $\overset{I}{R}_2O$ zusammengesetzt. Die meisten derselben haben eine charakteristische Farbe und sind unlöslich in Wasser.

Die den Formeln R_2O und RO entsprechenden Oxyde sind die stärkeren Basen. Ein und dasselbe Metall dieser Gruppe gibt häufig zwei basische Oxyde, von denen dann bekanntlich das sauerstoffärmere den Namen Oxydul, das sauerstoffreichere den Namen Oxyd erhält. Bisweilen gehen die basischen Oxyde dieser Gruppe mit einander Verbindungen ein, z. B. das Eisenoxyd und Eisenoxydul, die sich zu dem als Hammerschlag bekannten Oxydoxydule, $FeO, Fe_2O_3 = Fe_3O_4$, vereinigen. Die Hydroxyde entstehen hier wie immer, indem der Sauerstoff ganz oder theilweise durch Hydroxyl ersetzt wird. Den Oxyden $\overset{I}{R}_2O$, $\overset{II}{R}O$, $\overset{III}{R}_2O_3$ entsprechen die Hydroxyde



$$R(OH) \qquad R(OH)_2 \qquad \begin{array}{l} R_2O_2(OH)_2 \\ R_2O\ (OH)_4 \\ R_2(OH)_6. \end{array}$$

Säureanhydride werden nur von wenigen Metallen gebildet, die meisten derselben sind nur in Verbindung mit Wasser oder Basen als Säuren oder Salze bekannt. Das Mangan bildet z. B. zwei Säuren, die Mangansäure, H_2MnO_4, und die Uebermangansäure, $HMnO_4$, von denen aber die erstere im freien Zustande nicht beständig und die zweite in diesem Zustande nur sehr unbeständig ist. Dagegen sind eine Reihe von Salzen dieser Säuren bekannt. Noch unbeständiger als die Säuren des Mangans sind die des Eisens und Kobalts.

Die folgenden Oxydationsreihen einiger Metalle mögen darthun, von wie sehr verschiedenem Umfange diese Reihen sind, und wie verschieden der chemische Charakter der Oxydationsstufen ist:

Oxydationsreihe des Mangans.

Manganoxydul . .	MnO . .	starke Base,
Manganoxyd . . .	Mn_2O_3 . .	schwache Base,
Mangansuperoxyd .	MnO_2 . .	indifferent,
Mangansäure . . .	MnO_3 . .	Säure,
Uebermangansäure .	Mn_2O_7 . .	Säure.

Oxydationsreihe des Eisens.

Eisenoxydul . . .	FeO . .	starke Base,
Eisenoxyd	Fe_2O_3 . .	schwache Base,
Eisensäure	FeO_3 . .	Säure.

Oxydationsreihe des Silbers.

Silberoxydul . . .	Ag_4O . .	leicht zersetzbare Base,
Silberoxyd	Ag_2O . .	starke Base.
Silbersuperoxyd . .	Ag_2O_2 . .	indifferent.

Oxydationsreihe des Quecksilbers.

Quecksilberoxydul .	Hg_2O . .	Base,
Quecksilberoxyd . .	HgO . .	Base.

Das Vereinigungsstreben der Metalle zum Sauerstoff ist sehr verschieden stark, wie sich aus dem verschiedenen Verhalten derselben gegen freien Sauerstoff und gegen Sauerstoffverbindungen ergibt, und aus der grösseren oder geringeren Festigkeit, mit welcher sie in ihren Oxyden den Sauerstoff zurückhalten.

In vollkommen trockenem inactivem Sauerstoffgase oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur, nach von Bonsdorff, kein Metall, eben so wenig in atmosphärischer Luft, wenn dieselbe vollkommen trocken ist, frei von Kohlensäure und activem (ozonisirtem) Sauerstoff. Erhöhung der Temperatur veranlasst aber die Vereinigung mit Sauerstoff, indess nicht, oder doch nur unter besonderen Verhältnissen, bei Gold, Platin, Iridium und Rhodium, den sogenannten sehr edlen Metallen, und bei dem edlen Silber. Unter günstigen Umständen kann die bei der Oxydation frei werdende Wärme das Metall und das entstehende Oxyd zum Glühen bringen, so dass eine wirkliche Verbrennung stattfindet.

Befindet sich das Metall im Zustande grosser Vertheilung, oder erneuert sich fortwährend die Oberfläche desselben, so erfolgt die Umwandlung in Oxyd vollständig; im anderen Falle hört die Oxydation auf, nachdem die Oberfläche oxydirt ist. Bringt man z. B. sehr fein zertheiltes Kupfer rothglühend in Sauerstoffgas, so verwandelt es sich vollständig in Oxyd und zwar unter Verbrennungserscheinung, weil die Oxydation äusserst rasch durch die ganze Masse des Kupfers hindurch erfolgt. Bringt man aber Kupferblech, oder starken Kupferdraht, glühend in Sauerstoffgas, so überziehen sich dieselben sofort mit einer dünnen Schicht Kupferoxyd, welche den ferneren Zutritt des Sauerstoffs zu dem Metalle hemmt, und so die

Oxydation aufhören macht. Glühender Eisendraht oder Stahldraht erhalten sich in der Luft nicht glühend, weil die entstehende Oxydschicht das Metall vor der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs schützt; in Sauerstoffgas fahren sie fort zu glühen, selbst zu verbrennen, weil hier die hohe Temperatur das Oxyd schmilzt und zum Abfliessen bringt. Geschmolzenes Blei erhält im Tiegel an der Oberfläche sogleich einen dünnen Ueberzug von Oxyd, welcher die weitere Oxydation hindert; schiebt man das Oxyd zur Seite, so bildet sich eine neue Menge desselben an der Oberfläche des Metalls, und es lässt sich so das Metall vollständig in Oxyd verwandeln. Mit dem geschmolzenen Zinke verhält es sich ebenso. Ist dies Metall hinreichend stark erhitzt, so verdampft es und verbrennt dann, nach Entfernung des Oxyds von der Oberfläche, mit stark leuchtender Flamme.

Bei mehreren Metallen wird die Oxydirbarkeit durch den Sauerstoff der Luft, in höherer Temperatur, zur Gewinnung ihrer Oxyde benutzt, so bei dem Blei, Zinn, Zink und Kupfer. Auch aus manchen Schwefelmetallen lassen sich, durch Erhitzen an der Luft, Oxyde der Metalle erhalten, indem der Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt wird, welche entweicht. Schwefeleisen z. B. hinterlässt beim Glühen unter Zutritt der Luft Eisenoxyd; Schwefelantimon gibt, auf gleiche Weise behandelt, Antimonoxyde.

Von dem Verhalten der Metalle in gewöhnlicher, feuchter und kohlensäurehaltiger Luft, bei gewöhnlicher Temperatur, wird weiter unten die Rede sein.

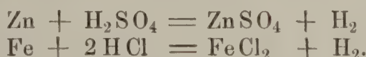
Viele Metalle sind im Stande, sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu oxydiren, sie zersetzen das Wasser, wenn sie mit demselben zusammengebracht werden, und zwar einige schon bei gewöhnlicher Temperatur, so Kalium, Natrium, andere bei etwas erhöhter Temperatur, so Magnesium, noch andere endlich nur bei Rothglühhitze, wenn man Wasserdampf über dieselben leitet, so Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Zinn. Diejenigen Metalle, welche sich nicht leicht direct mit Sauerstoff verbinden, und das Quecksilber, dessen Oxyd bei Glühhitze zersetzt wird, lassen sich durch Wasser nicht oxydiren.

Das Verhalten der Metalle an gewöhnlicher Luft wird wesentlich durch den Sauerstoff-, Kohlensäure- und Wassergehalt derselben bestimmt und ist nach dem Gesagten leicht zu verstehen. Die edlen Metalle, Gold, Silber, Platin, Quecksilber, werden an der Luft nicht oxydirt, aber Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Zinn, welche in trocknem Sauerstoffgase und in trockner Luft unverändert beiben, oxydiren sich in gewöhnlicher Luft mehr oder weniger rasch. Wenn das entstehende Oxyd fest auf dem Metalle haftet, so bildet es eine Decke, welche das Fortschreiten der Oxydation hemmt. So überziehen sich Blei, Zink, Kupfer an der Luft sehr rasch mit einem Häutchen von Hydroxyd oder einer unlöslichen Kohlensäure-Verbindung, welches selbst durch Regen nicht abgewaschen wird, und daher, gleich einem Firnisse, den ferneren Zutritt der Luft zu dem Metalle unmöglich macht (Anwendbarkeit von Blei, Zink, Kupfer zu Bedachungen). Der Eisenrost aber, welcher auf dem Eisen in feuchter Luft entsteht (Eisenhydroxyd), ist eine lockere, poröse Masse, die den Zutritt der Luft nicht hindert; das Eisen kann daher allmälig völlig zu Rost zerfressen werden.

Die Berührung mit einem negativeren Metalle befördert auch die Oxydation eines Metalles an der Luft (siehe oben), ja selbst das entstandene Oxyd kann die Oxydation beschleunigen, wenn es mit dem Metalle eine galvanische Kette bildet, in welcher das Metall das positive Element ist; die Oxydation erfolgt dann anfangs langsam, später schneller. So rosten Eisenfeilspähne in feuchter Luft zunehmend rascher. Umgekehrt kann man das Eisen weniger geneigt zum Rosten machen, indem man es mit Zink in Berührung bringt. Das Zink bildet, in Berührung mit Eisen, das positive Element der Volta'schen Kette, also das leichter oxydirbare Element, das Eisen das negative, das weniger oxydirbare Element. Das Zink überzieht sich sehr rasch mit einem Häutchen von Oxyd, dann hört aber die Oxydation auf. Auf diese Weise, durch Zink, geschütztes Eisen wird galvanisirtes Eisen genannt.

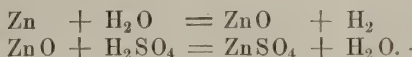
Dass die Metalle im Zustande grosser Vertheilung sich ausserordentlich rasch, selbst unter Feuererscheinung, an der Luft oxydiren können, versteht sich, nach Früherem, von selbst (Eisen-Pyrophor, Blei-Pyrophor).

Sehr viele Metalle werden durch verdünnte Säuren, Schwefelsäure oder Salzsäure, unter Wasserstoffentwickelung gelöst, indem die entsprechenden Salze entstehen. Eisen und Zink z. B. werden auf diese Weise leicht gelöst.



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2.$$

Die Säuren wirken nur in gehöriger Verdünnung in dieser Weise, da nur dann das entstehende Salz leicht aufgelöst wird und nicht das Metall mit einer schützenden Decke überziehen kann. Früher erklärte man die Reaction durch eine sogenannte prädisponirende Wirkung der Säure. Die Neigung derselben, sich mit einer Base zu verbinden, veranlasse unter Wasserzersetzung die Entstehung der Base, welche dann mit der Säure das Salz bilde:



$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$
$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

Die Löslichkeit des Metalls in verdünnter Säure wird erhöht durch Berührung desselben mit einem anderen Metalle, welches damit eine Volta'sche Kette bildet, in der jenes Metall das elektropositive Element ist. Völlig reines Zink z. B. löst sich nur träge in verdünnter Schwefelsäure, gewöhnliches Zink, welches stets fremde Metalle enthält, löst sich viel lebhafter, weil es durch die fremden Metalle positiver gemacht wird, eine grössere Neigung erhält, sich mit Sauerstoff zu vereinigen. Uebergiesst man Zink in einem Gasentbindungsgefässe mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die Entwickelung von Wasserstoffgas äusserst stürmisch, sobald man einen Tropfen einer Lösung von Platinchlorid zusetzt, indem das ausgeschiedene Platin eine Volta'sche Kette mit dem Zink bildet (vergl. 1. Abth., S. 99).

Andere Metalle werden statt von verdünnter Säure von verdünnter Alkalilauge leicht gelöst. Aluminium z. B. wird nicht von verdünnten Säuren, dagegen sehr leicht von verdünnter Kalilauge gelöst:



$$Al_2 + 6\,KOH = Al_2(OK)_6 + 3\,H_2.$$

Die Salpetersäure, da sie einen Theil ihres Sauerstoffs sehr lose gebunden enthält, gibt diesen in den meisten Fällen sehr leicht direct an die Metalle ab, und ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel der Metalle. Meistentheils entsteht eine Lösung von Salpetersäuresalz; dampft man diese ein, und erhitzt man das zurückbleibende Salz zum Glühen, so wird die Salpetersäure zersetzt und reines Oxyd erhalten (Bleioxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd). Bisweilen löst sich das entstehende Oxyd aber nicht in den Säuren, so bei Zinn (und Antimon) (vergl. 2. Abth., S. 188 u. ff.). — Auch durch Schmelzen mit Salpeter (salpetersaurem Kalium) kann die Oxydation öfters mit Vortheil bewirkt werden, namentlich bei den säurebildenden Metallen, indem das Vereinigungsstreben des Kalis zur Säure die oxydirende Wirkung der Salpetersäure unterstützt. Antimon mit Salpeter geschmolzen gibt antimonsaures Kalium.

Concentrirte Schwefelsäure gibt ebenfalls an viele Metalle 1 Atom Sauerstoff ab, wenn man sie damit erhitzt; es entsteht schwefelsaures Metall (Kupfer, Quecksilber). — Schmelzendes zweifach schwefelsaures Kalium wirkt bisweilen noch kräftiger oxydirend.

Die Oxyde derjenigen Metalle, welche auf keinem der angeführten Wege mit Sauerstoff verbunden werden, lassen sich durch Zersetzung ihrer Chlorverbindungen mittelst alkalischer Basen erhalten (Goldoxyd, Platinoxyd).

Alle Kohlensäuresalze der Metalle, mit Ausnahme der kohlensauren Alkalien, entlassen beim Glühen die Kohlensäure und liefern so Oxyde. Auf diesem Wege werden häufig Oxyde dargestellt, namentlich dann, wenn es zweckmässiger ist, aus Metallsalzlösungen durch kohlensaure Alkalien kohlensaure Metalle niederzuschlagen, als durch die reinen Alkalien Hydroxyde abzuscheiden (Magnesia, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd). Das in der Natur häufig vorkommende kohlensaure Calcium wird durch Glühen in Kalkerde (gebrannten Kalk) verwandelt.

Welche Oxyde bei der Oxydation in den Fällen sich bilden, wo ein Metall verschiedene Oxydationsstufen hat, hängt von den Umständen ab, unter denen die Oxydation stattfindet. Bei der directen Oxydation entstehen im Allgemeinen diejenigen Oxyde, welche bei der obwaltenden Temperatur die beständigsten sind. Säuren veranlassen die Entstehung der stärksten Basen, Salpetersäure aber erzeugt fast immer die sauerstoffreichsten Basen, erzeugt selbst Säuren.

Aus dem, was über die Wege zur Oxydation der Metalle gesagt worden ist, könnte man sich veranlasst sehen zu glauben, dass zur Darstellung eines Oxyds immer das Metall erforderlich sei. Dies ist aber, wie sich bei genauer Betrachtung der Sachlage ergibt, nicht der Fall. Es versteht sich von selbst, dass die Oxyde derjenigen Metalle, welche in der Natur ausschliesslich im gediegenen Zustande angetroffen werden (Gold, Platin u. s. w.), nur aus den Metallen bereitet werden können, aber die Oxyde der anderen Metalle stellt man in der Regel nur dann aus den Metallen dar, wenn diese, wegen allgemeiner Anwendung, hüttenmännisch aus den Erzen gewonnen werden, und deshalb billig in beliebiger Menge zu haben sind (Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber, Wismuth, auch Antimon). Die übrigen Oxyde gewinnt man aus den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Metalle, und diese Verbindungen sind gewöhnlich entweder schon die Oxyde selbst, in weniger reinem Zustande,

oder Salze, aus denen dann die Oxyde mehr oder weniger leicht rein erhalten werden können.

Die Umwandlung der niedrigeren Oxydationsstufen in höhere lässt sich auf sehr verschiedenen Wegen bewerkstelligen. In einigen Fällen erfolgt sie schon durch Erhitzen der Oxyde an der Luft oder in Sauerstoffgas. Gelbes Bleioxyd wird, an der Luft erhitzt, zu rothem Oxyd (Mennige); Baryt verwandelt sich beim Erhitzen in einem Strome Luft oder Sauerstoffgas in Superoxyd. Am häufigsten dienen zur höheren Oxydation die kräftigen Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure und Salpeter, chlorsaures Kalium, unterchlorige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, auch Chlor, das bekanntlich in Folge von Wasserzersetzung oxydirend wirkt. Eine saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird durch Erhitzen mit Salpetersäure, durch Erhitzen mit chlorsaurem Kalium, so wie durch Einleiten von Chlorgas zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Die Lösungen der Salze von Manganoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul geben, nachdem Chlorgas durch dieselben geleitet worden ist, mit Alkalien Niederschläge von Oxyden oder Superoxyden. Basische oder indifferente Oxyde derjenigen Metalle, welche auch Metallsäuren bilden, geben, wenn man sie mit alkalischen Basen glüht, Salze der Säuren. Ein Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kalium befördert die höhere Oxydation. Manganoxyde mit Alkalien geglüht, geben Mangansäuresalz. — Bisweilen zerfallen Metallsäuren, wenn man sie durch andere Säuren aus ihren Salzen abscheiden will, in sauerstoffreichere Säuren und in Oxyde; Mangansäure z. B. in Uebermangansäure und Superoxyd ($3\,MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$).

Die Zurückführung der höheren Oxydationsstufen in niedere kann, im Gegensatz hiervon, durch sogenannte desoxydirende Substanzen bewirkt werden. Erhitzt man z. B. eine Flüssigkeit, welche Kupferoxydsalze enthält, mit schwefliger Säure, so entstehen Kupferoxydulsalze; auf gleiche Weise werden viele andere Oxyde in niedrigere Oxydationsstufen umgewandelt, so die Mangansäure, das Eisenoxyd und andere. Auch Schwefelwasserstoff bewirkt öfters eine solche Desoxydation. Leitet man z. B. durch die Lösung eines Eisenoxydsalzes Schwefelwasserstoffgas, so entsteht, unter Ausscheidung von Schwefel, eine Lösung von Eisenoxydulsalz: $Fe_2O_3 + H_2S = 2\,FeO + H_2O + S$. Wasserstoff und Kohle entziehen in höherer Temperatur den sauerstoffreicheren Oxyden ebenfalls sehr oft einen Theil ihres Sauerstoffs, und wirken so desoxydirend. Die sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans z. B. werden in Manganoxydul verwandelt, wenn man sie, in einer Glasröhre, in einem Strome Wasserstoffgas erhitzt. Von der gänzlichen Entziehung des Sauerstoffs, der Reduction der Metalle aus den Metalloxyden, wird sogleich die Rede sein.

Die Möglichkeit, aus sauerstoffreicheren Oxyden durch desoxydirende Substanzen sauerstoffärmere darzustellen, beruht, wie leicht einzusehen, auf dem Umstande, dass in den sauerstoffreicheren Oxyden nicht aller Sauerstoff mit gleicher Festigkeit gebunden ist. Daher entlassen auch die sauerstoffreicheren Oxyde in hoher Temperaur meistens einen Theil ihres Sauerstoffs, so Mangansuperoxyd (Braunstein), Bleisuperoxyd, und es bleiben die in der hohen Temperatur beständigsten Oxyde, sehr gewöhnlich basische Oxyde zurück, und aus demselben Grunde bilden sich niedrigere Oxydationsstufen, wenn man die sauerstoffreicheren Oxyde mit den Metallen erhitzt.

Reduction der Metalle. — Die Abscheidung der Metalle aus den Oxyden, die Zurückführung der Metalle aus dem oxydirten in den metallischen Zustand, wird die Reduction genannt. Sie lässt sich auf mehrfache Weise bewerkstelligen.

Einige Metalloxyde, z. B. Goldoxyd, Platinoxyd, Silberoxyd, geben schon beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig ab, indem das geringe Vereinigungsstreben dieser Metalle zum Sauerstoff durch die Anziehung der Sauerstoffatome zu einander überwunden wird. Daher eben behalten diese Metalle im Feuer völlig ihren Glanz, denn weil ihre Oxyde bei der hohen Temperatur nicht bestehen können, so können sie natürlich auch nicht entstehen, Quecksilberoxyd und Palladiumoxyd entlassen ebenfalls in hoher Temperatur den Sauerstoff, während ihre Metalle bei etwas weniger hoher Temperatur sich oxydiren.

Aus den Metalloxyden, aus welchen durch Hitze allein die Metalle nicht reducirt werden, werden sie meistentheils in hinreichend hoher Temperatur durch Wasserstoffgas, Kohle und Kohlenoxydgas reducirt.

Die Kohle hat in hoher Temperatur das grösste Vereinigungsstreben zum Sauerstoff, sie entzieht den Oxyden den Sauerstoff, indem sie damit Kohlensäure oder Kohlenoxyd bildet, je nachdem die Metalle leichter oder schwieriger reducirbar sind, das heisst zur Reduction weniger hohe oder höhere Temperatur erfordern. Wie die Reduction durch Kohle ausgeführt wird, richtet sich zunächst danach, ob das Metall, welches reducirt werden soll, bei der Reductionstemperatur verdampft oder dabei feuerbeständig ist. In letzterem Falle mengt man das Oxyd entweder innig mit Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge im Schmelztiegel, oder man legt das Oxyd in einen mit Kohlenmasse ausgefütterten Tiegel. Ist das Metall nicht schwierig schmelzbar, so vereinigen sich die reducirten Theilchen desselben zu einer grösseren Masse, einem Regulus (Blei, Wismuth, Antimon); ist es strengflüssig, so muss man einen Fluss zusetzen, einen Körper, der zu einem Glase, einer Schlacke, schmilzt und nicht auf das Metall wirkt. In dieser Schlacke sinken dann die reducirten Theilchen zu Boden und vereinigen sich zu einem Regulus; zugleich schützt die Schlacke die reducirten Theilchen vor der oxydirenden Wirkung der Luft, indem sie dieselben einhüllt und bedeckt. Borax oder leicht schmelzbares gewöhnliches Glas, auch wohl unter Zusatz von Flussspath, können als Fluss angewandt werden. Diejenigen Metalle, welche die Fähigkeit haben, sich mit Kohlenstoff zu verbinden, liefern, wenn man sie auf diese Weise mit Kohle reducirt, oft ein kohlenstoffhaltiges Metall.

Die Reduction von Metallen, welche bei der Reductionstemperatur verdampfen, z. B. Zink, Kalium, Natrium, erfordert Reductions-Apparate, welche die Verdichtung der auftretenden Metalldämpfe ermöglichen.

Auf der Reduction der Metalle durch Kohle, besonders aber durch Kohlenoxydgas, beruht das Ausbringen der Metalle aus den Erzen, welche Oxyde der Metalle sind, oder welche man in Oxyde verwandelt hat. Der Reductionsprocess wird dann gewöhnlich in Schachtöfen ausgeführt, in denen er, wie sich unten ergeben wird, ununterbrochen fortgeht. Fig. 3 und 4 zeigen eine von den mannigfaltigen Formen dieser Oefen; Fig. 3 stellt den senkrechten Durchschnitt, Fig. 4 den horizontalen Durchschnitt (durch *CBo* der Fig. 3) des Ofens dar, welcher zum Aus-

bringen des Zinns aus Zinnerz dient. *A* ist der Schacht mit der Form *o*, d. h. mit der Oeffnung für die Düse des Gebläses. *B* ist eine kesselförmige Vertiefung (Tiegel, Vortiegel, Herd) zur Aufnahme der aus dem Schachte fliessenden flüssigen Producte; *C* eine ähnliche Vertiefung (Stichherd, Stichkessel), in welche aus *B* durch einen Canal das Zinn abgelassen werden kann.

Fig. 3.

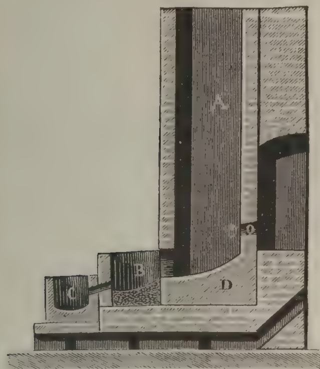
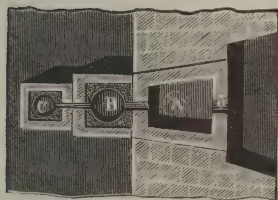


Fig. 4.



Der Schacht wird mit Kohlen, Erz und Fluss oder Flussmittel (Zuschlag) beschickt. Es muss nämlich auch hier eine Schlacke vorhanden sein, welche die reducirten Metalltheilchen einhüllt und sie so beim Niedergehen gegen die Wirkung der durch das Gebläse eingetriebenen Luft schützt. Die Erze, wie sie verschmolzen werden, sind fast nie die reinen Metalloxyde, sondern es hängt ihnen Gestein (Bergart, Gangart) an und oft sind sie mit erdigen Substanzen innig gemengt. Soll nun der Reductionsprocess in dem Ofen ununterbrochen und geregelt vorgehen, so ist es durchaus erforderlich, auch die Bergart und die erdigen Beimengungen in den flüssigen Zustand überzuführen; deshalb setzt man Substanzen zu, welche mit der Bergart u. s. w. zu einer Schlacke schmelzen; es sind dies eben die Flussmittel oder Zuschläge. Die Kohle der Beschickung wird im unteren Theile des Ofens durch die eingeblasene Luft lebhaft verbrannt und die dadurch erzeugte Hitze bringt auch noch die Beschickung über diesem Theile zum starken Glühen. Hier verwandelt sich nun die vor dem Gebläse entstandene Kohlensäure durch das Zusammentreffen mit glühender Kohle in Kohlenoxyd (CO_2 und C geben 2 CO), welches kräftig reducirend auf das vorhandene Metalloxyd wirkt, diesem den Sauerstoff entzieht und dadurch wieder zu Kohlensäure wird. Begreiflich ist dadurch nicht ausgeschlossen, dass theilweise die Reduction des Oxyds durch die unmittelbare Berührung mit der Kohle erfolge. Vor dem Gebläse schmilzt nun der Zuschlag mit der Bergart zur Schlacke und schmilzt auch das reducirte Metall, wenn es nicht schon früher geschmolzen ist. Es fliessen aus dem Ofen oder sammeln sich in demselben zwei flüssige Producte: Schlacke und Metall, die sich wegen des verschiedenen specifischen Gewichts von einander trennen. Das Schmelzen der Beschickung vor dem Gebläse hat begreiflich ein Nachsinken der Beschickung zur Folge, die im unteren Theile des Ofens in gleicher Weise geschmolzen wird, und indem man von Zeit zu Zeit neue Beschickung in den Ofen gibt, geht der Reductionsprocess so lange fort, als es der Ofen aushält. Hat sich in dem oben abgebildeten Ofen der Tiegel *B* mit Schlacke und Metall gefüllt, so zieht man die erstere ab, wenn man sie nicht freiwillig abfliessen lässt,

und ist der Tiegel mit Metall gefüllt, so lässt man dies durch den Canal, der bis dahin verstopft gehalten wird, nach *C* ab, wo es erstarrt.

Sind die Metalle sehr schwer reducirbar, ist also zur Reduction eine sehr hohe Temperatur erforderlich, so verbinden sie sich auch hier (S. 30) mit Kohlenstoff und sie nehmen dann zugleich wohl Silicium und andere reducirte Elemente aus der Bergart und dem Zuschlage auf (siehe bei Eisen).

Der Wasserstoff ist ein äusserst kräftiges Reductionsmittel, oft schon bei sehr wenig erhöhter Temperatur; er entzieht den Oxyden den Sauerstoff, indem er mit diesem Wasser bildet, das dampfförmig weggeht.

Die Reduction durch Wasserstoffgas liefert ein völlig reines Metall, wenn das Metalloxyd rein war, weil sich der Wasserstoff nicht mit dem reducirten Metalle verbindet; die Chemiker bedienen sich daher dieses Reductionsmittels, wenn es irgend angeht, zur Darstellung von völlig reinen Metallen. Man erhitzt die Oxyde in einer Röhre von strengflüssigem Glase oder Porcellan bis auf die erforderliche Temperatur, indem man einen Strom Wasserstoffgas darüber leitet. Erfolgt die Reduction bei nicht hoher Temperatur, so bleiben die Metalle häufig als lockere, poröse Massen zurück, und sind dann Pyrophore, das heisst, sie verglimmen, so wie sie an die Luft kommen, zu Oxyden. Wird die Reduction bei höherer Temperatur ausgeführt, so schmelzen oder sintern doch die Theilchen des Metalls zusammen, das Metall ist dann nicht pyrophorisch. Verdampft das Metall bei der Reductionstemperatur, so setzt es sich in dem kälteren Theile der Röhre ab. Für die technische Gewinnung der Metalle ist das Wasserstoffgas zu theuer, auch aus anderen Gründen gewöhnlich nicht anwendbar.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Oxyde fast aller derjenigen Metalle, welche den Wasserdampf zerlegen (Seite 26), welche also bei einer höheren Temperatur im Stande sind, den Wasserstoff vom Sauerstoff zu trennen, doch sehr leicht wiederum durch Wasserstoffgas in Folge von Massenwirkung reducirt werden, und zwar bei derselben Temperatur, z. B.:

Wasserdampf und Eisen geben: Wasserstoff und Eisenoxydoxydul,
Wasserstoff und Eisenoxydoxydul geben: Wasserdampf und Eisen.

Im ersten Falle wird durch den überschüssigen Wasserdampf stets der Wasserstoff, im letzteren durch den überschüssigen Wasserstoff stets der Wasserdampf weggeführt und so die Reaction entweder in dem einen oder anderen Sinne zu Ende gebracht.

Aus der Vereinigung der basischen Oxyde der Metalle mit den verschiedenen Sauerstoffsäuren entstehen die Sauerstoffsalze. Es wird von denselben ausführlich später geredet werden, wo von den Salzen im Allgemeinen die Rede ist.

Metalle und Schwefel und Selen. — Alle Metalle lassen sich mit Schwefel verbinden. Man nennt die Verbindungen im Allgemeinen Schwefelmetalle und theilt sie ein, nach Berzelius, in Sulfobasen (Sulfurete, positive Schwefelmetalle), und Sulfosäuren (Sulfüre, Sulfide, negative Schwefelmetalle), und in indifferente Schwefelmetalle.

Meistens gibt es für jede Sauerstoffverbindung eines Metalls eine entsprechende, das heisst analog zusammengesetzte Schwefelverbindung,

so dass man also aus der Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen einen Schluss machen kann auf die Zusammensetzung der Schwefelverbindungen. Bisweilen vereinigt sich aber ein Metall mit Schwefel in zahlreicheren Verhältnissen, als mit Sauerstoff. Eisen bildet z. B. eine Schwefelverbindung, für welche es keine entsprechende Sauerstoffverbindung gibt, nämlich den Schwefelkies, FeS_2, und die Metalle der Kaliumgruppe verbinden sich mit 2, 4, 5 Aequivalenten Schwefel, ohne dass sie sich mit Sauerstoff in diesen Verhältnissen vereinigen. Auf der anderen Seite bilden mehrere Metalle, z. B. Mangan mit Sauerstoff Säuren, für welche es keine correspondirende Schwefelverbindung gibt [1]).

Die Namen der verschiedenen Schwefelungsstufen eines Metalles werden mittelst der Worte: Einfach, Zweifach, Dreifach u. s. w. gebildet, Einfach-Schwefelkalium: K_2S, Zweifach-Schwefelkalium: K_2S_2, oder man wendet statt einfach, zweifach die entsprechenden lateinischen oder griechischen Worte an, Kaliumbisulfid, Kaliumtrisulfid, Kaliumpentasulfid u. s. w.

Die Löslichkeit der Schwefelmetalle entspricht der Löslichkeit der Oxyde, das heisst, diejenigen Metalle, welche lösliche Oxyde geben, geben auch lösliche Schwefelmetalle. Löslich sind daher die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, und zwar die ersteren sehr löslich, die letzteren weniger löslich; unlöslich sind die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle, wobei zu bemerken ist, dass man die der Erdmetalle wenig kennt. Die löslichen Schwefelmetalle reagiren alkalisch, wie die löslichen Oxyde, und sind sämmtlich Sulfurete, Sulfobasen. Diejenigen dieser Schwefelmetalle, welche nach der Formel $\overset{I}{R}_2S$ zusammengesetzt sind, sind farblos, die schwefelreicheren sind gelb oder rothgelb. — Den Hydroxyden der Alkalien und alkalischen Erden entsprechen die Sulfhydroxyde oder Sulfhydrate, das heisst Hydroxyde, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. So ist Kaliumhydroxyd: KOH, Kaliumsulfhydrat: KSH. Die Sulfhydrate sind ebenfalls löslich und ihre Lösungen reagiren auch alkalisch. — Die Schwefelverbindungen der Erzmetalle sind meistens gefärbt, und unter ihnen finden sich auch Sulfosäuren, von denen aber keine einzige in Wasser löslich ist. Deshalb haben die Sulfosäuren nicht die mindeste Aehnlichkeit mit den bekannten löslichen Sauerstoffsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w.

Die Vereinigung der Metalle mit Schwefel erfolgt auf mannichfach verschiedene Weise. Viele Metalle verbinden sich direct mit Schwefel, wenn man sie in höchst fein zertheiltem Zustande mit gepulvertem Schwefel verreibt, oder wenn man sie, mit Schwefel gemengt, bis über den Schmelzpunkt des letzteren erhitzt, oder wenn man sie, erhitzt, in Schwefeldampf bringt. Verreibt man z. B. Quecksilber mit Schwefel, so entsteht schwarzes Schwefelquecksilber; erhitzt man ein Gemenge aus 3 Thln. Eisenfeilspähnen und 2 Thln. Schwefel in einem Glaskölbchen, so durchzieht eine Feuererscheinung die Masse, indem sich Schwefeleisen bildet, und bringt man einen erhitzten spitzen Kupferdraht in Schwefeldampf, so entsteht, unter Erglühen, eine Rinde von Schwefelkupfer auf

---

[1]) Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass in vielen Fällen die entsprechenden Sauerstoff- oder Schwefel-Verbindungen existiren mögen, dass sie aber bis jetzt noch nicht haben erhalten werden können.

dem Drahte, welche sich leicht von dem Metalle abziehen lässt. Dünn ausgewalztes Kupfer verbrennt unter diesen Umständen vollständig zu Schwefelkupfer.

Die Oxyde der Erzmetalle geben häufig Schwefelmetalle, wenn sie mit Schwefel erhitzt werden, indem gleichzeitig schweflige Säure entweicht. So erhält man Schwefelkupfer und Schwefelmangan beim Erhitzen von Kupferoxyd und Mangansuperoxyd mit Schwefel. Die alkalischen Oxyde und die Kohlensäuresalze der Alkalien liefern, wenn man sie mit Schwefel erhitzt, ebenfalls Schwefelmetalle, aber gemengt mit Unterschwefligsäuresalz (man nennt diese Gemenge Schwefellebern), und dasselbe Gemenge resultirt auch, wenn man die Lösungen dieser Oxyde mit Schwefel kocht.

Die höheren Schweflungsstufen der Alkalimetalle und die Schwefellebern verwandeln sehr leicht Metalloxyde in Schwefelmetalle, wenn sie mit denselben erhitzt oder geglüht werden, indem gleichzeitig schwefelsaures Alkali entsteht. Auf diese Weise gelingt es bisweilen, Schwefelmetalle darzustellen, welche auf andere Weise nicht zu erhalten sind.

Wie mehrere Metalle den Wasserdampf zersetzen und durch den Sauerstoff desselben oxydirt werden, so zersetzen einige Metalle das Schwefelwasserstoffgas, indem sie durch den Schwefel desselben in Schwefelmetalle verwandelt werden. So läuft glänzendes metallisches Silber durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen an, in Folge der Bildung von schwarzem Schwefelsilber, und feinzertheiltes Kupfer verwandelt sich beim Erhitzen in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gänzlich in Schwefelkupfer. Der Wasserstoff wird natürlich dabei frei.

Weit häufiger als die Metalle werden Metalloxyde durch Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle umgewandelt, weil in diesem Falle das Vereinigungsstreben des Metalles zu dem Schwefel unterstützt wird durch das Vereinigungsstreben des Sauerstoffs zu dem Wasserstoff, welche beide sich zu Wasser vereinigen. Es entstehen hierbei im Allgemeinen, wie leicht zu erachten, den Oxyden proportionale Schwefelmetalle, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht bis zur Zersetzung der höheren Schweflungsstufen, in niedere und Schwefel gesteigert wird. Denn wie die höheren Oxydationsstufen beim Erhitzen häufig theilweise ihren Sauerstoff entlassen, so entlassen auch dabei die höheren Schweflungsstufen der Erzmetalle gewöhnlich einen Theil des Schwefels. — Sind die Oxyde in Wasser löslich, so werden Schwefelverbindungen aus denselben gebildet, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch ihre Lösungen leitet. Kalilauge wird durch eine gewisse Menge von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Schwefelkalium verwandelt ($2\,KOH + SH_2 = K_2S + 2\,H_2O$).

Diejenigen Schwefelmetalle, welche durch verdünnte stärkere Säuren nicht zersetzt werden, lassen sich mit Leichtigkeit dadurch erhalten, dass man die Lösungen der betreffenden Metallsalze mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Dies ist in der That ein zur Darstellung von Schwefelmetallen sehr häufig befolgter Weg. Leitet man z. B. durch eine Lösung von schwefelsaurem Cadmium Schwefelwasserstoffgas, so fällt Schwefelcadmium nieder und die Säure des Salzes wird frei

($CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4$). War das Salz ein Chlorid u. s. w., so wird natürlich Chlorwasserstoffsäure u. s. w. gebildet ($CdCl_2 + H_2S = CdS + 2\,HCl$). Dass unter diesen Umständen im Allgemeinen die der Oxydationsstufe proportionale Schweflungsstufe entstehen wird, liegt auf der Hand. — Diejenigen Schwefelmetalle, welche durch verdünnte stärkere Säuren zerlegt werden, z. B. Schwefelzink und Schwefeleisen, werden auf ähnliche Weise gebildet, wenn man die stärkeren Säuren durch schwächere ersetzt, z. B. durch Essigsäure, oder wenn man alkalisch gemachte Lösungen der betreffenden Metallsalze mit Schwefelwasserstoffgas behandelt oder anstatt des Schwefelwasserstoffs lösliche Sulfurete der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, z. B. Schwefelammonium, Schwefelkalium oder Schwefelbaryum anwendet.

Die Schwefelsäuresalze mancher Metalloxyde, namentlich der Alkalien und alkalischen Erden, geben Schwefelmetalle, wenn man sie mit Kohle glüht. Der Kohlenstoff verbindet sich nämlich mit dem Sauerstoffe des Salzes zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure, welche entweichen. Schwefelsaures Natrium mit Kohle geglüht gibt Schwefelnatrium ($Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO$); schwefelsaures Baryum gibt Schwefelbaryum. Ein zur Darstellung dieser Schwefelmetalle sehr gewöhnlich befolgter Weg. Auch durch Wasserstoffgas werden bei Glühhitze manche Schwefelsäuresalze in Schwefelmetalle verwandelt.

Die Reduction der Metalle aus den Schwefelmetallen gelingt im Allgemeinen nicht so leicht, wie die Reduction der Metalle aus den Oxyden. Einige Schwefelmetalle entlassen schon beim Erhitzen für sich den Schwefel vollständig, wie einige Metalloxyde in hoher Temperatur den Sauerstoff vollständig abgeben. Schwefelgold z. B. zerfällt beim Glühen in Schwefel und Gold. Man darf indess nicht glauben, dass der leichten Zersetzbarkeit des Oxyds eines Metalles auch stets die leichte Zersetzbarkeit seiner Schwefelverbindung entspricht. Silberoxyd wird in hoher Temperatur sehr leicht zu Metall reducirt, während Schwefelsilber beim Glühen den Schwefel nicht so leicht abgibt.

Auf gleiche Weise wie viele Oxyde beim Erhitzen in einem Strome Wasserstoffgas reducirt werden, werden auch manche Schwefelmetalle durch Wasserstoffgas reducirt. Schwefelcobalt z. B. hinterlässt beim Glühen in Wasserstoffgas metallischen Cobalt, indem Schwefelwasserstoffgas entsteht ($COS + H_2 = CO + SH_2$). Hierbei zeigt sich ebenfalls bisweilen das S. 32 bei der Reduction der Oxyde angeführte anomale Verhalten in Folge von Massenwirkung. Silber wird z. B. im fein zertheilten Zustande, bei mässig hoher Temperatur, durch Schwefelwasserstoffgas vollständig in Schwefelsilber verwandelt, aber das Schwefelsilber verwandelt sich, wenn es in Wasserstoffgas erhitzt wird, wieder in metallisches Silber. Die Reducirbarkeit der Schwefelverbindungen eines Metalles durch Wassserstoffgas entspricht keineswegs der Reducirbarkeit seiner Oxyde durch Wasserstoffgas, jene ist vielmehr weit beschränkter. So wird Schwefelkupfer in Wasserstoffgas nicht reducirt, während die Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas sehr leicht erfolgt.

Die bei der Reduction der Oxyde so häufig in Anwendung kommende Kohle ist nicht anwendbar zur Reduction der Schwefel-

metalle, ein Beweis, dass das Vereinigungsstreben der Metalle zum Schwefel weit grösser ist, als das des Kohlenstoffs zum Schwefel.

Manche Metalle, welche ein grosses Vereinigungsstreben zum Schwefel haben, entziehen den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, deren Vereinigungsstreben zum Schwefel geringer ist, den Schwefel, wenn sie damit geglüht werden. Schmilzt man z. B. Schwefelblei mit Eisen, so wird Blei reducirt, indem Schwefeleisen entsteht. Auf diesem Wege wird bisweilen die Reduction mancher Metalle aus ihren natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen, welche man Kiese, Blenden oder Glanze nennt, durch das wohlfeilere Eisen bewerkstelligt; sie heisst dann im Speciellen die Niederschlagarbeit. Es zeigt sich hierbei recht deutlich, wie wichtig die Grösse des Aequivalents (vergl. Einleitung, S. 85) eines Körpers für dessen chemisch technische Verwendung ist. Das Aequivalent des Bleies ist 103·5, das Aequivalent des Eisens 28, es können also bei der Niederschlagarbeit 104 Ctr. Blei durch 28 Ctr. Eisen abgeschieden werden.

Häufiger befolgt man einen indirecten Weg zur Gewinnung der Metalle aus den natürlichen Schwefelmetallen. Man erhitzt dieselben nämlich an der Luft, wodurch der Schwefel zu schwefliger Säure und das Metall zu Oxyd oxydirt werden. Die erstere entweicht, das letztere bleibt zurück, gemengt meistens mit etwas Schwefelsäuresalz, und wird dann auf früher erörterte Weise durch Kohle reducirt. Diese Oxydation der Schwefelmetalle wird das Abschwefeln oder Rösten genannt. Man kann dieselbe im Kleinen sehr leicht am Schwefelkies (Schwefeleisen) beobachten. Erhitzt man nämlich fein gepulverten Schwefelkies in einem schräg liegenden Platintiegel über der Spirituslampe, so erhält man als Rückstand reines rothes Eisenoxyd, indem aller Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt. Das Rösten wird ungemein befördert, wenn man gleichzeitig Wasserdampf mit der Luft über die erhitzten Schwefelmetalle gehen lässt. Schwefelantimon verwandelt sich dann z. B. mit grosser Leichtigkeit vollständig in weisses Antimonoxyd.

Aus der Umsetzung zwischen Sulfobasen und Sulfosäuren entstehen die Sulfosalze (Schwefelsalze), es wird von denselben bei den Salzen geredet werden.

Das Verhalten der Metalle gegen Selen gleicht im Wesentlichen dem Verhalten derselben gegen Schwefel; zu den Selenmetallen (Selenieten und Seleniden) kommt man daher auf denselben Wegen, welche zu Schwefelmetallen führen.

Metalle und Chlor, Brom, Jod und Fluor. — Alle Metalle lassen sich mit Chlor, Brom, Jod, Fluor verbinden. Im Allgemeinen entsprechen die Verbindungen den Sauerstoffverbindungen, sowohl der Zahl als auch der Zusammensetzung nach; in einigen Fällen sind sie weniger zahlreich, aber wohl selten zahlreicher als die Oxyde desselben Metalles.

Geht ein Metall mit Chlor, Brom, Jod u. s. w. nur eine Verbindung ein, so pflegt diese: Chlormetall, Brommetall u. s. w. genannt zu werden, z. B. Chlorkalium, Chlorzink, Chlorblei, jedoch sagt man auch hier Kaliumchlorid, Zinkchlorid u. s. w. Die einem Oxydule entsprechende Verbindung wird Chlorür, Bromür, Jodür, Fluorür, die dem Oxyde entsprechende

Chlorid, Bromid u. s. w. genannt. Auch wendet man die 1. Abth., S. 265 besprochene Nomenclatur an, indem man z. B. Quecksilberchlorür als Mercurochlorid, das Quecksilberchlorid als Mercurichlorid bezeichnet.

Die Verbindungen der Metalle mit Chlor sind fast sämmtlich löslich in Wasser; unlöslich sind Chlorsilber, $AgCl$, Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, Kupferchlorür Cu_2Cl_2, schwer löslich ist Chlorblei, $PbCl_2$. Auch die Verbindungen mit Brom sind meistens löslich, aber von den Verbindungen der Metalle mit Jod ist eine grosse Zahl unlöslich. Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid sind z. B. löslich, während Quecksilberjodid unlöslich ist. Allgemein Gültiges über die Löslichkeit und Unlöslichkeit lässt sich hier nicht sagen, es wäre denn etwa, dass in allen Fällen, wo die Chlorverbindung unlöslich ist, auch die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen unlöslich sind. Die Verbindungen mit Fluor schliessen sich hinsichtlich der Löslichkeit den übrigen Halogenverbindungen nicht so bestimmt an; denn während z. B. Chlorcalcium, Bromcalcium und Jodcalcium sehr löslich sind, ist Fluorcalcium unlöslich, und während Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber unlöslich sind, ist Fluorsilber löslich.

Unter günstigen Umständen vereinigen sich wohl alle Metalle direct mit Chlor, Brom und Jod, und wenn die Vereinigung hinreichend schnell erfolgt, wie bei grosser Zertheilung der Metalle, oder wenn, wegen Flüchtigkeit der entstehenden Verbindung, immer neue Flächen des Metalls der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod, besonders von Chlor, dargeboten werden, so zeigt sich dabei Entwickelung von Wärme und Licht, findet Verbrennung statt. So verbrennen Eisen und Quecksilber zu Chloriden beim Erwärmen in Chlorgas. Eine Silberplatte, welche der Einwirkung von Joddämpfen ausgesetzt wird, überzieht sich sogleich mit einer Schicht Jodsilber (Daguerre'sche Bilder), und bringt man Eisenfeilspähne mit Jod und Wasser zusammen, so entsteht eine Lösung von Eisenjodür. Bisweilen wird dieser directe Weg zur Darstellung der Chlor-, Brom- und Jod-Metalle eingeschlagen.

Der Sauerstoff der Metalloxyde wird in einigen Fällen in höherer Temperatur durch Chlor deplacirt und so Chlormetall gebildet unter Freiwerden von Sauerstoff. Kalk (Calciumoxyd) in Chlorgas erhitzt gibt z. B. Chlorcalcium (1. Abth., S. 37). In anderen Fällen muss das Vereinigungsstreben des Chlors zu den Metallen durch das Vereinigungsstreben des Kohlenstoffs zum Sauerstoff unterstützt werden. Thonerde bleibt beim Erhitzen in Chlorgas unverändert, aber ein inniges Gemenge aus Thonerde und Kohle liefert Chloraluminium, indem gleichzeitig Kohlenoxyd entsteht (Al_2O_3, $3C$ und $6Cl$ geben Al_2Cl_6 und $3CO$). Auch bei vielen Nichtmetallen war dieser Weg anwendbar. So gaben Kieselsäure, Chromoxyd und Titansäure, wenn sie mit Kohle gemengt der Einwirkung von Chlorgas in höherer Temperatur ausgesetzt wurden, Chlorsilicium, Chromchlorid und Titanchlorid (2. Abth., S. 937, 989, 1051). — Wirkt Chlor (Brom, Jod) auf wässerige Lösungen von Oxyden (alkalischen Basen), so entstehen Chlormetalle und gleichzeitig werden Chlorsäure- oder Unterchlorigsäure-Salze gebildet.

Auch der Schwefel der Schwefelmetalle wird häufig durch Chlor in höherer Temperatur deplacirt, indem zugleich Chlorschwefel entsteht; Schwefelkupfer gibt z. B. Chlorkupfer; Schwefel-

antimon gibt Chlorantimon. Man benutzt diese Zersetzung der Schwefelmetalle in einigen Fällen mit Vortheil zur Analyse derselben.

Ein zur Darstellung der Chlormetalle, Brommetalle u. s. w. häufig befolgter Weg ist die Behandlung der Metalle, der Metalloxyde, der Kohlensäuresalze oder Schwefelmetalle mit den betreffenden Wasserstoffsäuren. Zink, Eisen und Zinn z. B. lösen sich in Chlorwasserstoffsäure resp. zu Chlorzink, Eisenchlorür und Zinnchlorür ($Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$); Eisenoxyd löst sich darin zu Eisenchlorid ($Fe_2O_3 + 6HCl = Fe_2Cl_6 + 3H_2O$); Schwefelantimon zu Antimonchlorid ($Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$); kohlensaures Calcium gibt mit wässeriger Jodwasserstoffsäure Jodcalcium, indem Kohlensäure entweicht ($CaCO_3 + 2HJ = CaJ_2 + CO_2 + H_2O$).

Die unlöslichen Chlormetalle, Jodmetalle, Fluormetalle u. s. w. lassen sich sehr bequem durch wechselseitige Zersetzung aus löslichen Chlormetallen, Jodmetallen u. s. w. und löslichen Verbindungen der betreffenden Metalle darstellen. Eine Lösung von Jodkalium gibt z. B. mit einer Lösung von Quecksilberchlorid einen Niederschlag von Quecksilberjodid ($2KJ$ und $HgCl_2 = 2KCl + HgJ_2$), mit einer Lösung von essigsaurem Blei einen Niederschlag von Jodblei ($2KJ + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbJ_2 + 2KC_2H_3O_2$). Eine Lösung von Cyankalium (das Cyan, CN, ist bekanntlich das chemische Analogon von Chlor, Brom, Jod) gibt mit einer Lösung von schwefelsaurem Zink einen Niederschlag von Cyanzink.

Ueber die Abscheidung der Metalle aus den Chlormetallen, Jodmetallen u. s. w. kann etwa das folgende Allgemeine gesagt werden. Einige Chlormetalle entlassen schon in höherer Temperatur das Chlor vollständig, z. B. Goldchlorid und Platinchlorid. Andere werden durch Erhitzen unter Wasserstoffgas reducirt. So gibt Eisenchlorür, in einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, metallisches Eisen, unter Entweichen von Chlorwasserstoffgas, was wiederum den Einfluss der Gasatmosphäre oder der Masse bei chemischen Processen darthut (Seite 32). Anstatt des Wasserstoffgases lässt sich bisweilen mit gleichem Vortheile das Ammoniakgas zur Reduction benutzen. Man sättigt dann am besten das Chlormetall mit Ammoniakgas und erhitzt die entstandene Verbindung in einem Strome Ammoniakgas. Da sich die Chlorverbindungen der Metalle in der Regel leichter rein erhalten lassen als die Oxyde, so ist die Reduction jener durch Wasserstoffgas oder Ammoniakgas, der Reduction dieser durch Wasserstoffgas für die Erzielung eines völlig reinen Metalles vorzuziehen.

Diejenigen Metalle, deren Vereinigungsstreben zum Chlor sehr gross ist, reduciren andere Metalle, deren Vereinigungsstreben geringer ist, aus den Chlorverbindungen. So entzieht Kalium und Natrium den meisten Chlormetallen das Chlor, was einen häufig betretenen Weg zur Reduction abgibt; Chloraluminium mit Natrium geschmolzen gibt metallisches Aluminium und Chlornatrium. Chlorsilber und Jodsilber werden unter angesäuertem Wasser durch metallisches Eisen oder Zink vollständig reducirt, indem lösliche Chlorüre oder Jodüre der letztgenannten Metalle entstehen.

Ueber die Verbindungen der Metalle mit den übrigen Nichtmetallen ist nicht viel zu sagen, da sie im Allgemeinen wenig bekannt sind. Einige dieser Verbindungen nehmen wegen bemerkenswerther Eigenschaften das

Interesse in Anspruch, aber sie erleiden, mit seltenen Ausnahmen, keine Anwendung, und fernere Verbindungen gehen sie, einige Stickstoffmetalle ausgenommen, nicht ein.

Metalle und Wasserstoff. — Wasserstoffgas vermag sich nur mit wenigen Elementen direct zu vereinigen. Wie Hautefeuille gezeigt hat, absorbiren Kalium und Natrium Wasserstoff, indem die Verbindungen Na_2H, K_2H gebildet werden. In der gleichen Weise ist auch ein Palladiumwasserstoff, Pd_2H, dargestellt. Auf indirectem Wege ist noch eine Verbindung von Kupfer und Wasserstoff erhalten worden.

Metalle und Stickstoff. — Stickgas vermag sich mit einigen Metallen, z. B. mit Magnesium, in höherer Temperatur direct zu vereinigen. Indirect werden Metallstickstoffverbindungen durch Einwirkung von Ammoniak auf die Oxyde oder Chloride bei erhöhter Temperatur erhalten.

Metalle und Phosphor. — Das Verhalten der Metalle gegen Phosphor hat Aehnlichkeit mit ihrem Verhalten gegen Schwefel. Es bilden sich nämlich Phosphormetalle (Phosphorete), wenn man Metalle mit Phosphor in hoher Temperatur zusammenbringt, z. B. wenn man Phosphordampf über erhitzte, fein zertheilte, oder zu dünnem Blech geschlagene Metalle gehen lässt. — Sie entstehen auch, wenn man Phosphorwasserstoffgas über erhitzte Metalloxyde oder durch Lösungen von Metallsalzen leitet. — Schmilzt man phosphorsaure Metalle mit Kohle, so dass gleichzeitig Metall und Phosphor reducirt werden, so können ebenfalls Phosphormetalle entstehen, meistens aber werden nur phosphorhaltige Metalle das heisst metallgleiche Gemenge von Phosphormetallen und Metallen, erhalten, denn die Phosphormetalle lassen sich mit Metallen zusammenschmelzen. — Wirkt Phosphor in hoher Temperatur auf Metalloxyde ein, so resultiren Gemische von Phosphormetallen und Phosphorsäuresalzen, so bei Kalk und Baryt.

Die Phosphorverbindungen der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle werden durch Wasser zerlegt; sie geben damit Phosphorwasserstoffgas, indem gleichzeitig Unterphosphorigsäuresalz entsteht. Viele der übrigen Phosphormetalle werden durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt.

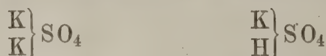
Metalle und Bor, Silicium und Kohlenstoff. — Bor, Silicium und Kohlenstoff zeigen sich in ihrem Verhalten gegen Metalle als wirkliche Metalloide, als metallähnliche Elemente, welche sich nicht leicht mit Metallen zu bestimmten Verbindungen vereinigen. Wir wissen bis jetzt von den Bor-, Silicium-, Kohlenstoffmetallen nur wenig. Sie schmelzen mit den Metallen in jedem Verhältnisse zusammen, und die entstehenden, borhaltigen, siliciumhaltigen, kohlenstoffhaltigen Metalle unterscheiden sich oft nur wenig von den Metallen selbst. Am wenigsten sind die Bormetalle bekannt. — Siliciummetalle oder kieselhaltige Metalle werden erhalten, wenn man Metalle mit den Materialien schmilzt, welche Silicium liefern, z. B. mit Kieselfluorkalium und Natrium. Das Natrium scheidet Silicium aus dem Kieselfluorkalium ab und dieses geht in das Metall ein. Anstatt des Metalls kann man auch Metallverbindungen nehmen, aus denen das Metall durch Natrium reducirt wird. — Auf gleiche Weise werden sich

Bormetalle erhalten lassen. — Dass die Metalle bei der Reduction aus den Oxyden durch Kohle häufig kohlenstoffhaltig resultiren, wurde schon oben (S. 32) angeführt. Das Gusseisen, das, wie schon sein Name sagt, als Eisen betrachtet wird, ist keineswegs reines Eisen, sondern kohlenstoffhaltiges Eisen, worin sich oft auch nicht unbedeutende Mengen von Silicium finden. Auch der Stahl ist kohlenstoffhaltiges Eisen. — Ausser den genannten Nichtmetallen lassen sich auch *Chrom*, *Molybdän*, *Wolfram*, *Uran* mit den Metallen vereinigen. Diese Verbindungen sind wenig bekannt und haben im Allgemeinen einen den Legirungen ähnlichen Charakter.

Die Salze.

Wie wir schon früher gesehen haben, entsteht ein Salz aus einer Säure, indem der Wasserstoff derselben durch Metall ersetzt wird. Man unterschied früher Amphidsalze und Haloidsalze. Erstere sind Salze, in denen das Metall mit einer Atomgruppe, welche ein Amphigen: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur enthält, verbunden ist, letztere enthalten ausser Metall nur noch ein Element und zwar ein Halogen: Chlor, Brom, Jod, Fluor. Nach der Natur des Amphigens in den Amphidsalzen theilen sich diese Salze in Sauerstoffsalze, Sulfosalze (Schwefelsalze), Selenosalze und Tellurosalze, von welchen aber nur die beiden ersten von Wichtigkeit sind.

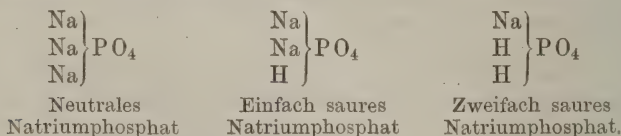
Sauerstoffsalze. — Die Eintheilung und Constitution der Salze ist schon früher (1. Abth., S. 23 u. ff.) ausführlich besprochen worden, wir werden uns hier daher nur mit den physikalischen Eigenschaften und der Darstellung derselben beschäftigen. Wir erinnern nur daran, dass die Salze in drei Classen, neutrale, saure und basische, zerfallen. Ein *neutrales* Salz ist ein solches, in welchem alle Wasserstoffatome einer Säure durch Metall vertreten sind, ein *saures*, in welchem dies nur zum Theil der Fall ist. So bildet die Schwefelsäure folgende Kaliumsalze:



$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$ $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$

Neutrales Kaliumsulfat Saures Kaliumsulfat,

die dreibasische Phosphorsäure, H_3PO_4, folgende Natriumsalze:



$\left.\begin{matrix}Na\\Na\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$ $\left.\begin{matrix}Na\\Na\\H\end{matrix}\right\}PO_4$ $\left.\begin{matrix}Na\\H\\H\end{matrix}\right\}PO_4$

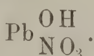
Neutrales Natriumphosphat — Einfach saures Natriumphosphat — Zweifach saures Natriumphosphat.

Ein *basisches* Salz ist ein solches, in dem der Wasserstoff der Säure nicht durch Metall, sondern durch den Rest eines Hydroxyds oder Oxyds ersetzt worden ist. In dem neutralen salpetersauren Blei ist z. B. aller Wasserstoff der Salpetersäure durch Blei ersetzt:



$H_2(NO_3)_2 \qquad Pb(NO_3)_2,$

in dem basischen salpetersauren Blei ist der Wasserstoff durch den Rest Pb.OH des Bleihydroxyds ersetzt:



$$Pb\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}.$$

Saure Salze kann daher nur eine mehrbasische Säure, basische nur ein mehratomiges Metall bilden.

Der Weg zur Darstellung eines Salzes ist vorzugsweise abhängig von der Löslichkeit und Unlöslichkeit des Salzes. Ueber die Löslichkeit und Unlöslichkeit der Sauerstoffsalze lässt sich etwa das folgende Allgemeine sagen.

Löslich sind im Allgemeinen alle Alkalisalze, das heisst, die Alkalisalze aller Säuren, namentlich aber der Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und der Arsensäuren. Einige dieser Salze sind etwas schwerlöslich, so überchlorsaures und zweifach weinsaures Kalium; unlöslich sind die Metaphosphorsäure-Salze in der einen Modification (Monometaphosphorsäure-Salze, 2. Abth., S. 372) und das antimonsaure Natrium. Wegen der überwiegenden Löslichkeit der Alkalisalze lassen sich die Alkalien am besten oder allein zur Abscheidung anderer Basen aus Salzen anwenden, indem die dabei entstehenden Alkalisalze in der Flüssigkeit bleiben. Gibt man z. B. zu einer heissen Lösung von schwefelsaurem Kupfer Kalilauge, so scheidet sich Kupferoxyd aus und in Lösung bleiben schwefelsaures Kalium und der Ueberschuss an Kali.

Löslich sind im Allgemeinen alle neutralen Salpetersäuresalze; etwas schwerlöslich sind salpetersaures Baryum und salpetersaures Blei; unlöslich sind einige basische Salze, so basisches salpetersaures Wismuth und Blei.

Löslich sind die meisten Schwefelsäuresalze; sehr schwerlöslich ist schwefelsaures Calcium, unlöslich oder fast unlöslich sind schwefelsaures Baryum, schwefelsaures Strontium und schwefelsaures Blei.

Löslich sind fast alle neutralen Essigsäuresalze; schwerlöslich essigsaures Silber und Quecksilberoxydul.

Löslich sind im Allgemeinen die Unterschwefelsäure-, Unterschwefligsäure-, Ueberchlorsäure-, Chlorsäure- und Unterchlorigsäuresalze.

Löslich sind die zweifach sauren Phosphorsäuresalze und die sauren Kohlensäuresalze.

Unlöslich oder doch schwerlöslich sind die neutralen und basischen Kohlensäure- und die neutralen und einfach sauren Phosphorsäuresalze, so wie die Borsäure-Kieselsäure-Arsensäuresalze aller Basen, mit Ausnahme der Alkalien.

Mit Hülfe dieser Uebersicht wird man im Allgemeinen im Stande sein, anzugeben, ob die eine oder andere Base mit dieser oder jener Säure ein lösliches oder unlösliches Salz bildet.

Sind neutrale schwefelsaure Thonerde und neutrales essigsaures Blei löslich? Ja; denn die Schwefelsäure bildet nur mit Kalk, Baryt, Strontian und Bleioxyd unlösliche oder fast unlösliche Salze und die neutralen Essigsäuresalze sind sämmtlich löslich.

Ist kohlensaures Zink löslich? Nein; die Kohlensäure bildet mit allen Basen, die Alkalien allein ausgenommen, unlösliche neutrale resp. basische Salze.

Ist neutrales und einfach phosphorsaures Calcium löslich? Nein; die Phosphorsäure gibt nur mit den Alkalien lösliche neutrale und einfach saure Salze.

Zur Darstellung der löslichen Salze können die Base und die Säure auf geeignete Weise direct zusammengebracht werden. Sind sowohl die Base, als auch die Säure löslich, so wendet man beide in Lösungen an (als Hydroxyde), und krystallisirt das Salz, so dampft man die Lösung zur Krystallisation ein. Ist die Base unlöslich, die Säure löslich, so lässt man die Lösung der Säure auf die Base oder deren Hydroxyde wirken, meistens bei erhöhter Temperatur, so lange noch von letzteren aufgenommen wird; dann dampft man die Lösung ebenfalls ein. Ist die Base löslich, die Säure unlöslich, so verfährt man auf umgekehrte Weise.

Anstatt der reinen Base oder deren Hydroxyd kann man das Kohlensäuresalz der Base anwenden, weil die Kohlensäure, mit seltenen Ausnahmen, von allen Säuren deplacirt wird, unter Aufbrausen sich entwickelt, also so gut wie nicht vorhanden ist. In welchen Fällen die Anwendung der Kohlensäuresalze vortheilhafter ist, ergibt sich leicht; immer dann, wenn das Kohlensäuresalz bequemer, billiger oder reiner beschafft werden kann, als die reine Base.

Wie die Kohlensäuresalze lassen sich auch die Salze anderer Säuren zur Bereitung von löslichen Salzen der sogenannten stärkeren Säuren, namentlich der Schwefelsäure anwenden. Die stärkere Säure deplacirt die schwächere Säure. Bei der Darstellung der letzteren Säure erhält man daher Salze der stärkeren Säure als Nebenproduct, so schwefelsaures Natrium bei der Darstellung der Essigsäure aus essigsaurem Natrium und Schwefelsäure.

Die Verbindungen der Metalle mit Chlor oder mit Schwefel, welche durch Sauerstoffsäuren unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt werden, dienen bisweilen ebenfalls zur Darstellung von löslichen Sauerstoffsalzen, wobei man dann Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff als Nebenproduct gewinnt, wenn die Zersetzung nicht etwa behufs der Gewinnung dieser ausgeführt wird, in welchem Falle dann das Sauerstoffsalz das Nebenproduct ist. Chlornatrium und Schwefelsäure geben Chlorwasserstoff und schwefelsaures Natrium ($NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$), Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure geben Schwefelwasserstoff und schwefelsaures Eisenoxydul ($FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$).

Zur Darstellung der löslichen Salze derjenigen Metalloxyde, deren Metalle im metallischen Zustande Anwendung erleiden, z. B. der Salze des Eisens, Kupfers, Nickels, Zinks, Silbers, wendet man die Metalle selbst an, wenn die Säuren, deren Salz bereitet werden soll, das Metall auflöst (S. 27 u. f.). Schwefelsaures Zink z. B. wird am einfachsten erhalten durch Behandeln von Zink mit verdünnter Schwefelsäure ($Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$); salpetersaures Silber durch Behandeln von Silber mit Salpetersäure ($Ag_3 + 4\,HNO_3 = 3\,AgNO_3 + 2\,H_2O + NO$).

Die unlöslichen und schwerlöslichen Salze werden fast ohne Ausnahme aus den Lösungen löslicher Salze durch einfache Zersetzung oder Wechselzersetzung dargestellt. Gibt

man z. B. zur Lösung eines Baryumsalzes Schwefelsäure, so scheidet sich unlösliches schwefelsaures Baryum aus. Vermischt man die Lösung eines Metallsalzes mit der Lösung eines phosphorsauren Alkalis, so fällt phosphorsaures Metall nieder. Auf gleiche Weise lassen sich Kohlensäure-, Kieselsäure-, Borsäure-Salze u. s. w. darstellen. Die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit der Salze veranlasst, wenn nicht allein, doch mit die Zersetzung, und selbst die geringere Löslichkeit eines Salzes kann eine Zersetzung herbeiführen oder erleichtern (siehe später). — Auch aus unlöslichen Salzen lassen sich andere unlösliche erhalten, wenn gleichzeitig eine geringe Menge löslichen Salzes vorhanden ist. Kohlensaures Baryum wird durch verdünnte Schwefelsäure in schwefelsaures Baryum verwandelt, wenn ein wenig Chlorbaryum zugegeben wird. Die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlorbaryum gebildete Salzsäure wirkt nach und nach lösend auf das kohlensaure Baryum, verwandelt es in Chlorbaryum, das durch Schwefelsäure zersetzt wird.

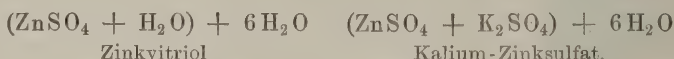
Dass diejenigen Salze mancher Säuren, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Säuren und der übrigen Salze derselben bilden, öfters auf völlig eigenthümliche Weise entstehen, und dass die Salze einiger Säuren niemals direct aus den Säuren bereitet werden können, weil die Säuren überhaupt nicht darstellbar sind, davon haben die vorhergehenden Abtheilungen dieses Bandes vielfache Beweise geliefert (Unterschwefelsaures Baryum, Chlorsaures Kalium, Unterschwefligsäuresalze).

Viele Sauerstoffsalze krystallisiren aus ihren Lösungen in Verbindung mit einer gewissen Menge Wasser. Dies Wasser wird das Krystallisationswasser oder Krystallwasser genannt, weil es die Krystallform der Salze bedingt; es lässt sich durch Erhitzen entfernen und die Salze bleiben dann wasserfrei zurück. Manche Salze aber, und zwar selbst sehr gut krystallisirende, treten stets wasserfrei auf, so das schwefelsaure Kalium, das salpetersaure Kalium, das chlorsaure Kalium, in deren Krystallen kein chemisch gebundenes Wasser enthalten ist.

Ein und dasselbe Salz verbindet sich häufig mit verschiedenen Mengen Krystallwasser und liefert so eine Reihe von Salzen von verschieden grossem Wassergehalte. Die Menge des Krystallwassers, welche mit dem Salze in Verbindung tritt, hängt von der Temperatur ab, sie ist um so grösser, je niederer die Temperatur. Als Beispiel hierfür sind schon 1. Abth., S. 173, die verschiedenen Hydrate des Mangansulfats angeführt. Wie wir dort gesehen, krystallisirt dasselbe je nach der Temperatur mit 7, 5 oder 4 Mol. H_2O.

Die Krystallform dieser drei Salze ist verschieden, die Verschiedenheit der Form ist durch den verschiedenen Wassergehalt bedingt. Das Salz mit 7 Mol. Wasser ist monoklin, verliert bei 15° C. seine Durchsichtigkeit und verwandelt sich nach einiger Zeit in das zum triklinen Systeme gehörende Salz mit 5 Mol. Wasser; von diesen entweicht bei 30° C. noch 1 Mol. Wasser, so dass dann das Salz mit 4 Mol. Wasser zurückbleibt, welches tetragonale Prismen bildet. Man erkennt, dass das letztere Salz eine höhere Temperatur erträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, als die beiden vorhergehenden. Das Salz mit 5 Mol. Wasser kann bei + 30° C. nicht bestehen, es kann also bei dieser Temperatur auch nicht entstehen; das Salz mit 7 Mol. Wasser kann nicht bei + 15° C. bestehen, es kann deshalb bei dieser Temperatur nicht entstehen.

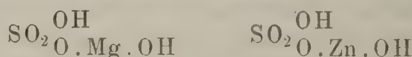
Erhitzt man das Salz mit 4 Mol. Wasser längere Zeit hindurch auf ungefähr 100° C., so verliert es noch 3 Mol. Wasser und es bleibt das Salz: $MnSO_4 + H_2O$ zurück; bei 100° C. wird sich daher aus einer Lösung von schwefelsaurem Mangan nur dies Salz ausscheiden können. Zur Entfernung des Wassers aus diesem Salze bedarf es einer Temperatur von 250° C., wobei dann wasserfreies Salz, $MnSO_4$, zurückbleibt. Offenbar ist das eine Molecül Wasser in dem Salze, welches 4 Mol. Wasser enthält, weit inniger gebunden, als die übrigen 3 Molecüle Wasser. Diese Erscheinung, dass 1 Mol. des Hydratwassers fester gehalten wird als die übrigen Molecüle, findet sich noch bei vielen Salzen. So verliert das krystallisirte schwefelsaure Zink, $ZnSO_4 + 7 H_2O$, schon bei 100° 6 Mol. H_2O, während das letzte Molecül erst bei 240° entweicht, und bringt man das wasserfreie Salz mit Wasser zusammen, so wird dies eine Molecül unter Erhitzung wieder aufgenommen. Auch schwefelsaures Kupfer, $CuSO_4 + 5 H_2O$, und schwefelsaures Magnesium, $MgSO_4 + 7 H_2O$ (Bittersalz), verhalten sich ähnlich. Graham nannte dieses fester gebundene Wasser anfänglich basisches [1]), später salinisches [2]) Wasser, Liebig bezeichnete es als Halhydratwasser. Es soll dadurch angedeutet werden, dass sich dieses Wasser durch Salze ersetzen lässt. So vergleicht Graham das oben erwähnte Zinksalz mit einem Doppelsalze desselben mit schwefelsaurem Kalium:



$$(ZnSO_4 + H_2O) + 6 H_2O \qquad (ZnSO_4 + K_2SO_4) + 6 H_2O$$

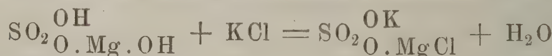
Zinkvitriol Kalium-Zinksulfat.

Das Halhydratwasser erscheint in dem Doppelsalze durch Kaliumsulfat ersetzt. Später hat Erlenmeyer [4]) eine andere mehr moderne Auffassung des Halhydratwassers gegeben. Nach ihm sind Halhydratwasser enthaltende Salze nicht neutrale Salze in dem eben angegebenen Sinne, sondern einerseits saure, andererseits basische Salze, wie es z. B. die Formeln

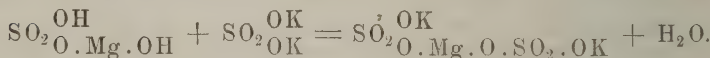


$$SO_2{}^{OH}_{O.Mg.OH} \qquad SO_2{}^{OH}_{O.Zn.OH}$$

zeigen. Die Bildung von Doppelsalzen erfolgt dann nach den Gleichungen:



$$SO_2{}^{OH}_{O.Mg.OH} + KCl = SO_2{}^{OK}_{O.MgCl} + H_2O$$



$$SO_2{}^{OH}_{O.Mg.OH} + SO_2{}^{OK}_{OK} = SO_2{}^{OK}_{O.Mg.O.SO_2.OK} + H_2O.$$

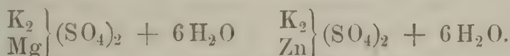
Salze, welche Krystallwasser enthalten und namentlich solche, in denen die Menge dieses Wassers bedeutend ist, schmelzen beim Erhitzen, sie schmelzen, wie man sagt, im Krystallwasser, oder kommen, wie man gleichfalls sagt, in wässerigen Fluss, so das wasserhaltige schwefelsaure Natrium, der wasserhaltige Alaun, der wasserhaltige Borax. Die geschmolzene Masse kann als eine Auflösung des wasserfreien Salzes in dem Krystallwasser betrachtet werden. Bei fortgesetztem Erhitzen entweicht das Krystallwasser unter Aufschäumen und es bleibt endlich das Salz wasserfrei zurück. Aber auch wasserfreie Salze schmelzen häufig in höherer

[1]) Ann. Chem. Pharm. 13, 144. — [2]) Daselbst 20, 141. — [3]) Daselbst 26, 144. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 289.

Temperatur, sie kommen in feurigen Fluss, so das salpetersaure Kalium, der wasserfreie Borax, und viele andere.

Aus den Krystallen einiger Salze entweicht das Krystallwasser, ganz oder theilweise, schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, wenn die Luft nicht völlig mit Wasserdampf gesättigt ist. Die Krystalle zerfallen, verwittern, wie man sagt, so z. B. die Krystalle des gewöhnlichen kohlensauren Natriums und des schwefelsauren Natriums. Man erkennt, dass in diesem Falle das Vereinigungsstreben des Salzes zu dem Wasser übertroffen wird von dem Verdampfungsstreben des Wassers. Andere Salze nehmen, im Gegentheil, Wasser aus der Luft auf, sie zerfliessen an der Luft, das heisst, es entstehen daraus Lösungen; man nennt solche Salze zerfliessliche oder hygroskopische Salze (kohlensaures Kalium) (vergl. 1. Abth., S. 175).

Doppelsalze sind Salze, in denen der Wasserstoff einer mehrbasischen Säure durch verschiedene Metalle ersetzt ist. Einbasische Säuren, wie z. B. Salpetersäure, können daher keine Doppelsalze bilden. Von der Schwefelsäure leiten sich dagegen eine ganze Reihe ab, z. B. schwefelsaures Kalium-Magnesium, schwefelsaures Zink-Kalium:



$$\left.\begin{matrix}K_2\\Mg\end{matrix}\right\}(SO_4)_2 + 6\,H_2O \qquad \left.\begin{matrix}K_2\\Zn\end{matrix}\right\}(SO_4)_2 + 6\,H_2O.$$

Einige Gruppen von Doppelsalzen sind von erheblichem Interesse, z. B. die Gruppe der Alaune, die nach der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}\overset{III}{R}(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ zusammengesetzt sind. Der gewöhnliche Alaun hat z. B. die Zusammensetzung $KAl(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ ($\overset{I}{R} = K$, $\overset{III}{R} = Al$), der Ammonium-Eisenalaun $NH_4Fe(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ ($\overset{I}{R} = NH_4$, $\overset{III}{R} = Fe$). Sehr ausgezeichnete und wichtige Doppelsalze sind auch die Doppelsilicate (vergl. 2. Abth., S. 769 u. f.).

Die Salze, welche durch Zusammenkrystallisiren isomorpher Salze in bestimmten Verhältnissen entstehen, unterscheidet man als isomorphe Mischungen, als gemischte oder gepaarte Salze, von den eigentlichen Doppelsalzen. Es lassen sich aus isomorphen Salzen auch Salze mit drei verschiedenen Basen darstellen; es gibt z. B. ein schwefelsaures Magnesium-Mangan-Zink: $MgSO_4, MnSO_4, ZnSO_4 + 21\,H_2O$, oder einfacher geschrieben: $(Mg, Mn, Zn)SO_4 + 21\,H_2O$. Auch isomorphe Mischungen von eigentlichen Doppelsalzen, also gepaarte Doppelsalze, können dargestellt werden [1].

Sulfosalze. — Die Metallderivate der Sulfosäuren, die Sulfosalze, werden den Sauerstoffsalzen analog benannt, unter Hinzufügung des Wortes Sulfo. Den Carbonaten entsprechen die Sulfocarbonate, den arsensauren Salzen die sulfarsensauren Salze u. s. w.:

Kaliumcarbonat . .	K_2CO_3	Kaliumsulfocarbonat. .	K_2CS_3
Kaliumarsenat . .	K_3AsO_4	Kaliumsulfarsenat. . .	K_3AsS_4
Natriumantimoniat .	Na_3SbO_4	Natriumsulfantimoniat .	Na_3SbS_4.

Einige wichtige Erze sind solche Sulfosalze.

Man erkennt bekanntlich die Bildung von löslichen Sulfosalzen der alkalischen Schwefelmetalle daran, dass die Niederschläge, welche durch

[1] Vohl, Ann. Chem. Pharm. 94, 57; 99, 124.

Lösungen dieser Schwefelmetalle in Lösungen von Metallverbindungen entstehen, von einem Ueberschusse der Lösungen der Schwefelmetalle gelöst werden. Durch Schwefelammonium aus Zinnchloridlösung gefälltes Zinnsulfid löst sich auf weiteren Zusatz von Schwefelammonium auf; die Lösung enthält ein Sulfosalz aus Schwefelammonium und Zinnsulfid, also Ammoniumsulfostannat.

Zur Darstellung der löslichen Sulfosalze dieser Art digerirt man die Sulfosäuren (Metallsulfide) mit Lösungen der Sulfobasen. Ist das Metallsulfid eine niedrigere Schwefelungsstufe als die, welche in das Salz eingeht, so wird neben ihm noch Schwefel angewandt.

Schmilzt man Metallsulfide mit Schwefelsäuresalzen der alkalischen Basen und Kohle, eventuell unter Zusatz von Schwefel, so entstehen Massen, welche ebenfalls Sulfosalze enthalten. Auch durch Schmelzen von Schwefellebern mit Metallsulfiden, ja mit Metallen selbst werden Sulfosalze gebildet.

Schmilzt man Metallsulfide mit Alkalien oder deren Kohlensäuresalzen, oder kocht man Metallsulfide mit alkalischen Laugen, so resultiren gleichzeitig Sulfosalze und Sauerstoffsalze oder Oxyde.

Alle löslichen Sulfosalze werden durch den Sauerstoff der Luft zersetzt; das alkalische Schwefelmetall wird nämlich in denselben, wie im freien Zustande, zu Unterschwefligsäuresalz oxydirt. Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren scheiden aus den Salzen die Sulfosäure ab, indem das alkalische Schwefelmetall unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Haloidsalze. — Von dieser Classe von Salzen ist schon oben S. 36 u. f. und auch 1. Abth., S. 264, ausführlicher die Rede gewesen. Die Chlor-, Brom-, Jod-, Fluormetalle, also die Chlorüre und Chloride, Bromüre und Bromide, Jodüre und Jodide, Fluorüre und Fluoride der Metalle, bilden nach Berzelius diese Classe von Salzen.

Löslich sind im Allgemeinen die Haloidsalze der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Erdmetalle. Fluorcalcium ist unlöslich. Die Chlorüre und Chloride, Bromüre und Bromide der meisten Erzmetalle sind ebenfalls im Allgemeinen löslich; unlöslich sind Chlorsilber und Bromsilber, Kupferchlorür und Quecksilberchlorür, Kupferbromür und Quecksilberbromür. Die Jodüre und Jodide, Fluorüre und Fluoride sind theils löslich, theils unlöslich.

Die löslichen Haloidsalze des Chlors, die Chlorüre und Chloride, werden gewöhnlich durch Behandeln der Metalle, Metalloxyde oder deren Kohlensäuresalze, auch der Schwefelmetalle, mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) dargestellt. Auf gleiche Weise lassen sich die löslichen Bromide und Jodide erhalten; da indess Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure nicht in den Handel kommen, wohl aber Brom und Jod, und da jene Säuren erst aus diesen bereitet werden, so stellt man sich die löslichen Bromide nnd Jodide in der Regel am bequemsten direct aus Brom und Jod und den Metallen dar, wenn letztere leicht zu haben und nicht zu theuer sind. Während z. B. Eisenchlorür am bequemsten aus Eisen und Chlorwasserstoffsäure dargestellt wird, bereitet man Eisenjodür am bequemsten aus Eisen und Jod. Hat man auf diese Weise eine Lösung des Jodürs eines Metalles, z. B. von Eisenjodür, Zinkjodür, bereitet, so kann durch Zersetzung desselben mit einer alkalischen Base, resp. mit

kohlensaurem Alkali, eine Lösung des Jodürs des Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls erhalten werden. Auf diese Weise kann man z. B. aus Jod Jodkalium darstellen, ohne dass man Kalium nöthig hat; man bereitet eine Lösung von Eisenjodür und zerlegt diese durch kohlensaures Kalium.

Die unlöslichen Haloidsalze werden stets durch Wechselzersetzung dargestellt.

Die Löslichkeit der Salze ist schon 1. Abth. S. 176 ausführlich besprochen worden. Wir haben dort gesehen, dass die Löslichkeit der Salze in Wasser sehr verschieden ist und dass sie im Allgemeinen mit Erhöhung der Temperatur wächst. Sehr übersichtlich lässt sich die Löslichkeit in 100 Thln. Wasser graphisch darstellen, wie es auf der beigefügten Tafel für verschiedene Salze geschehen ist.

Die senkrechten Linien der Tafel zeigen die Temperaturgrade an, welche unten und oben notirt sind; die wagerechten Linien geben die Menge des Salzes an, welche von 100 Thln. Wasser gelöst wird. Die Menge eines Salzes, welche sich bei einer bestimmten Temperatur auflöst, erfährt man, wenn man das Auge der senkrechten Linie entlang führt, welche diese Temperatur ausdrückt, bis sie die Curve oder Linie des Salzes schneidet, und wenn man es dann wagerecht zu der Columne leitet, welche die aufgelösten Theile anzeigt. Die Löslichkeit des wasserfreien schwefelsauren Zinks steigt hiernach ganz gleichmässig von 43 Theilen bei 0^0 bis zu 94 Theilen bei 100^0 C., sie wird durch eine gerade aufsteigende Linie ausgedrückt; die Löslichkeit des wasserfreien schwefelsauren Kupfers wächst von 18 Thln. bei 0^0 bis zu 74 Thln. bei 99^0 C., aber nicht gleichmässig, sondern zunehmend rascher mit der höheren Temperatur; sie stellt sich als eine Curve dar. Die Linie, welche die Löslichkeit des Kochsalzes (Chlornatriums) ausdrückt, ist fast horizontal, weil Temperaturerhöhung die Löslichkeit dieses Salzes nur wenig steigert. 100 Wasser lösen bei 6^0 C. 36 Thle. Kochsalz, bei 100^0 C. 40 Thle. auf.

Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass man, um die Löslichkeit eines Salzes in die Tafel einzutragen, nicht nöthig hat, die Löslichkeit für jeden Temperaturgrad zu ermitteln; man braucht nur die Löslichkeit für einige Temperaturen zu bestimmen, niedere, mittlere und höhere, die Resultate durch Punkte in der Tafel zu bezeichnen und durch die Punkte dann eine Linie zu legen.

Um auf der Tafel die Löslichkeit derjenigen Salze darstellen zu können, welche zu mehr als 100 Thln. von 100 Thln. Wasser gelöst werden, müsste die Tafel nach oben zu weiter ausgedehnt werden. Man kann indess die Tafel, wie sie vorliegt, doch benutzen, wenn man die Löslichkeitslinien der Salze abbricht, von unten wieder anfangen lässt und dann beim Ablesen 100, 200, 300 Thle. addirt. Auf diese Weise ist z. B. auf der Tafel die Löslichkeit des Glaubersalzes, des schwefelsauren Natriums mit 10 Mol. Wasser eingezeichnet. Bei etwa 52^0 C. werden von 100 Thln. Wasser schon 100 Thle. des Salzes gelöst, wie es die Linie *BC* angibt. Die Linie *DE* ist die Fortsetzung dieser Linie, sie beginnt unten bei der Temperatur, wo die erstere oben aufhört, also bei 25^0 C., und zeigt an, dass die Löslichkeit des Salzes bei 30^0 C. schon 200 Thle. beträgt. *FG* ist die weitere Fortsetzung der Linie, sie lässt erkennen, dass 100 Thle. Wasser bei 32^0 C. 300 Thle. Salz lösen. *HJ* ist die noch weitere Fortsetzung, sie zeigt, dass bei nahezu 33^0 C. die Löslichkeit 325 Thle. beträgt, und dass sie bei

dieser Temperatur am grössten ist, bei Erhöhung der Temperatur sich vermindert, wie es die absteigende Linie *JK* ersichtlich macht. Nach dieser ist die Löslichkeit bei 36°C. nur wieder 300 Thle. Die Ursache dieser verminderten Löslichkeit ist schon oben angegeben worden; nur bis zu 33°C. enthält die Lösung das Salz mit 10 Mol. Wasser, oberhalb dieser Temperatur kann dies Salz nicht mehr bestehen, enthält die Lösung das weniger lösliche wasserfreie Salz oder wahrscheinlicher zunächst ein wasserärmeres, weniger lösliches Salz.

Die Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur beim Auflösen des Salzes sowie der Siedepunkt der Salzlösungen ist ebenfalls schon in der 1 Abth., S. 179 besprochen worden.

Specifisches Gewicht der Salzlösungen. — Durch das Auflösen von Salzen in Wasser wird das specifische Gewicht des Wassers stets erhöht, aber die Lösungen gleicher Mengen der verschiedenen Salze haben keineswegs gleiches specifisches Gewicht. Eine Lösung, welche 20 Proc. kohlensaures Kalium enthält, hat ein anderes specifisches Gewicht, als eine Lösung, worin sich 20 Proc. salpetersaures Kalium befinden. Das specifische Gewicht einer Salzlösung ist um so grösser, je grösser der Gehalt an Salz. Es sind für die wichtigeren Salze Tabellen entworfen worden, welche die specifischen Gewichte ihrer Lösungen für jeden Gehalt angeben, so dass man, nach Ermittelung des specifischen Gewichts der Lösung, aus diesen Tabellen den Gehalt an Salz erfahren kann.

Weil die Lösungen der Salze ein grösseres specifisches Gewicht haben als Wasser, so bildet sich, wenn man ein Salz mit Wasser übergiesst, sehr bald um dasselbe eine völlig gesättigte Lösung, welche die weitere Einwirkung des Wassers hindert. Um daher völlige Lösung des Salzes zu erreichen, muss man häufig umrühren, oder muss man das Salz an die Oberfläche des Wassers bringen. Letzteres geschieht auf die Weise, dass man durchlöcherte Gefässe mit dem Salze, oder Beutel mit dem Salze, dicht unter die Oberfläche des Wassers aufhängt, wo dann die entstehende Lösung unausgesetzt davon abfliesst. Die Lösung geht äusserst schnell vor sich, und da es keinen bequemeren Weg zur Darstellung von Lösungen gibt, so wird derselbe, namentlich im Grossen, sehr häufig befolgt.

Die Farbe der Salze. — Ueber die Farbe der Sauerstoffsalze lässt sich etwa das folgende Allgemeine sagen.

Farblose Basen geben mit farblosen Säuren farblose Salze. Deshalb sind alle Salze farblos, welche die Alkalien, die alkalischen Erden und die Erden mit den farblosen Säuren bilden, so mit den Säuren des Schwefels, des Phosphors, mit Salpetersäure, Chlorsäure, Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, Antimonsäure, Molybdänsäure, den Arsensäuren, der Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure u. s. w. Ausnahmen sind selten.

Gefärbte Säuren liefern mit farblosen Basen gefärbte Salze, und zwar gleicht die Farbe der Salze entweder der Farbe der Säure oder sie steht doch dieser nahe. So gibt die Chromsäure mit farblosen Basen gelbe oder rothgelbe Salze, die Mangansäure grüne; die Eisensäure und die Uebermangansäure geben rothe Salze.

Bei den Salzen der Oxyde der Erzmetalle, der Metalloxyde, scheint die Farbe vorzüglich durch die Farbe bedingt zu sein, welche die Hydroxyde

besitzen. Das gelbe Bleioxyd und Wismuthoxyd, das grüne Manganoxydul, das schwarze Zinnoxydul, das braune Cadmiumoxyd geben z. B. mit den farblosen Säuren farblose Salze, weil die Hydroxyde dieser Basen farblos sind. Zinkoxyd, Zinnoxyd und Antimonoxyd, welche selbst im wasserfreien Zustande keine Farbe besitzen, geben natürlich ungefärbte Salze mit farblosen Säuren. Das rothe Quecksilberoxyd und das schwarze Quecksilberoxydul, das graubraune Silberoxyd geben farblose Salze, vielleicht weil nicht bekannte Hydroxyde derselben farblos sind. Die wasserhaltigen Nickeloxydulsalze sind grün, die wasserhaltigen Kobaltoxydulsalze sind roth, die wasserhaltigen Kupferoxydsalze sind blau, weil Nickelhydroxydul grün, Kobalthydroxydul roth, das Kupferhydroxyd blau ist. In vielen Fällen ist die Farbe der Salze verschieden, je nachdem dieselben wasserhaltig oder wasserfrei sind. Bisweilen sind die wasserfreien Salze farblos, auch wenn die Base gefärbt ist, so das wasserfreie schwefelsaure Kupfer und Eisen.

Dass die gefärbten Basen mit den gefärbten Säuren gefärbte Salze geben, versteht sich von selbst.

Die Farbe der Haloidsalze entspricht im Allgemeinen der Farbe der Sauerstoffsalze, so weit diese von der Base, also von den Metallen abhängig ist. Am meisten gilt dies für die Chloride, Bromide und Fluoride, am wenigsten für die Jodide. Gibt also das Oxyd eines Metalls mit einer farblosen Säure ein farbloses Sauerstoffsalz, so ist auch fast immer das Chlorid, Bromid, Fluorid des Metalls farblos, das Jodid aber bald farblos, bald gefärbt.

Farblos sind sämmtliche Haloidsalze der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, wie die Alkalisalze, Erdalkalisalze und Erdsalze der farblosen Säuren ungefärbt sind. Farblos sind auch die Chloride, Bromide, Fluoride der Erzmetalle, welche farblose Sauerstoffsalze bilden, so Chlorzink, Chlorblei, die Zinnchloride, das Wismuthchlorid, die Quecksilberchloride, und die entsprechenden Bromide und Fluoride. Auch Jodzink ist farblos, aber Jodblei ist gelb, Wismuthjodid ebenfalls gelb, Quecksilberjodid roth u. s. w.

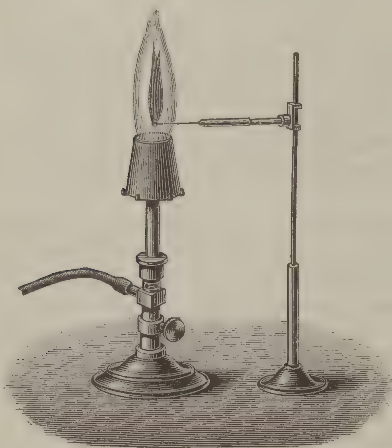
Die Metalle, deren Oxyde mit farblosen Säuren gefärbte Salze geben, geben auch meist entsprechend gefärbte Haloidsalze und es ist, wie bei den Sauerstoffsalzen, die Farbe häufig durch den Wassergehalt bedingt. Das wasserhaltige Kobaltchlorür ist roth, wie es die wasserhaltigen Kobaltoxydulsalze sind; das wasserhaltige Eisenchlorür ist grünlich, wie Eisenvitriol; wasserhaltiges Kupferchlorid ist grün, während die wasserhaltigen Kupferoxydsalze blau sind.

Der Geschmack der Salze. Der Geschmack der Sauerstoffsalze und Haloidsalze ist meistens von der Base resp. dem Metalle abhängig. Die Salze vieler Erzmetalle besitzen einen eigenthümlichen schrumpfenden Geschmack, welchen man den metallischen Geschmack zu nennen pflegt. Die Aluminiumsalze schmecken zusammenziehend, die Magnesiumsalze bitter. In einigen Fällen ist die Säure von entschiedenem Einflusse auf den Geschmack. Unlösliche Salze können natürlich keinen Geschmack zeigen.

Färbung der Flamme durch Metallverbindungen und Spectralanalyse der gefärbten Flammen.

Manche Metallverbindungen ertheilen, unter geeigneten Umständen, der Flamme eine Färbung, welche so charakteristisch ist, dass sie zur Erkennung der Metalle dienen kann und schon lange, namentlich bei Löthrohrversuchen, dazu gedient hat. Am besten eignet sich die nicht leuchtende, sehr heisse Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners, um diese Färbung hervorzurufen, indem man die an dem ausgeplatteten Oehre eines Platindrahtes befestigte Verbindung in den Saum dieser Flamme bringt, wie es Fig. 5 zeigt. Bedarf es einer höheren Temperatur, so wendet man das Bunsen'sche Gasgebläse an. Die Spiritusflamme steht der Gasflamme weit nach.

Fig. 5.



Es sind besonders Verbindungen der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, welche die Flamme charakteristisch färben. Die Verbindungen müssen bei der Temperatur der Flamme flüchtig sein. Natriumsalze färben die Flamme gelb, Kaliumsalze violett, Lithiumsalze carminroth, Strontiumsalze hellroth, Baryumsalze hellgrün. Da die Färbung schon durch ausserordentlich kleine Mengen der Verbindungen hervorgerufen wird, so ist dieselbe ein ausserordentlich empfindliches Erkennungsmittel der betreffenden Metalle.

Der Werth dieses Erkennungsmittels wurde früher dadurch erheblich vermindert, dass die durch ein Metall hervorgerufene Färbung der Flamme nicht sichtbar ist bei gleichzeitigem Vorhandensein eines anderen Metalls. Kommt z. B. neben einer Kaliumverbindung eine auch nur geringe Menge einer Natriumverbindung vor, so zeigt sich nur die Natriumfärbung, so wird die Kaliumfärbung durch die Natriumfärbung gänzlich verdeckt. Es war Cartwell, welcher zuerst den glücklichen Gedanken hatte, eine solche Flamme durch ein tiefblau gefärbtes Kobaltglas zu betrachten; die Natriumfärbung zeigt sich dann nicht, sie wird ausgelöscht, die Kaliumfärbung ist allein sichtbar; geringe Mengen von Kalium lassen sich so neben Natrium erkennen. Zur Erkennung von Lithium neben Kalium und Natrium benutzte Cartwell Indigolösung, indem er die Flamme durch eine Schicht derselben betrachtete. Bunsen [1]) vervollständigte

[1]) Ann. Chem. Pharm. **111**, 266.

Cartwell's Versuche und brachte die Indigolösung (1 Thl. Indigo in 8 Thln. rauchender Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit 1500 bis 2000 Thln. Wasser verdünnt) in ein aus Spiegelplatten zusammengesetztes Hohlprisma, wie es Fig. 6 zeigt, um das Licht der Flamme durch ver-

Fig. 6.



schieden starke Schichten der Lösung gehen zu lassen. Merz[1]) dehnte die Versuche noch weiter aus und gebrauchte blaues, violettes, rothes und grünes Glas zur Analyse der gefärbten Flammen. Die Lithiumfärbung wird z. B. durch grünes Glas ausgelöscht, die Kaliumfärbung erscheint dadurch blaugrün. Er fand durch Anwendung der gefärbten Gläser, dass Substanzen die Flammen färben, von denen früher eine färbende Wirkung nicht bekannt war.

Noch besser als durch gefärbte Gläser oder Flüssigkeiten lassen sich die gefärbten Flammen, nach Bunsen und Kirchhoff, durch den Spectralapparat analysiren. Kirchhoff und Bunsen machten bekanntlich die wunderbare Entdeckung, dass sich im Spectrum einer durch Metallverbindungen gefärbten Flamme charakteristisch gefärbte Linien unabänderlich an gewissen Stellen zeigen. Diese charakteristisch gefärbten, an einem ganz bestimmten Punkte des Spectrums liegenden Strahlen, welche verschiedene Metalle geben, treten nun gleichzeitig auf, wenn sich in der Flamme gleichzeitig verschiedene der Metalle dampfförmig befinden. Wenn also Natrium und Kalium gleichzeitig vorhanden sind, so zeigt das Spectrum nicht allein die so charakteristisch gefärbte Natriumlinie, sondern auch die Kaliumlinien, und zwar genau an derselben Stelle, wo sie sich zeigen, wenn jedes der Metalle allein zugegen ist. Auf der beigehefteten Tafel sind die Spectren der wichtigsten Metalle abgebildet. Ausserdem werden dieselben bei jedem einzelnen Metalle, soweit sie genau untersucht sind, beschrieben werden.

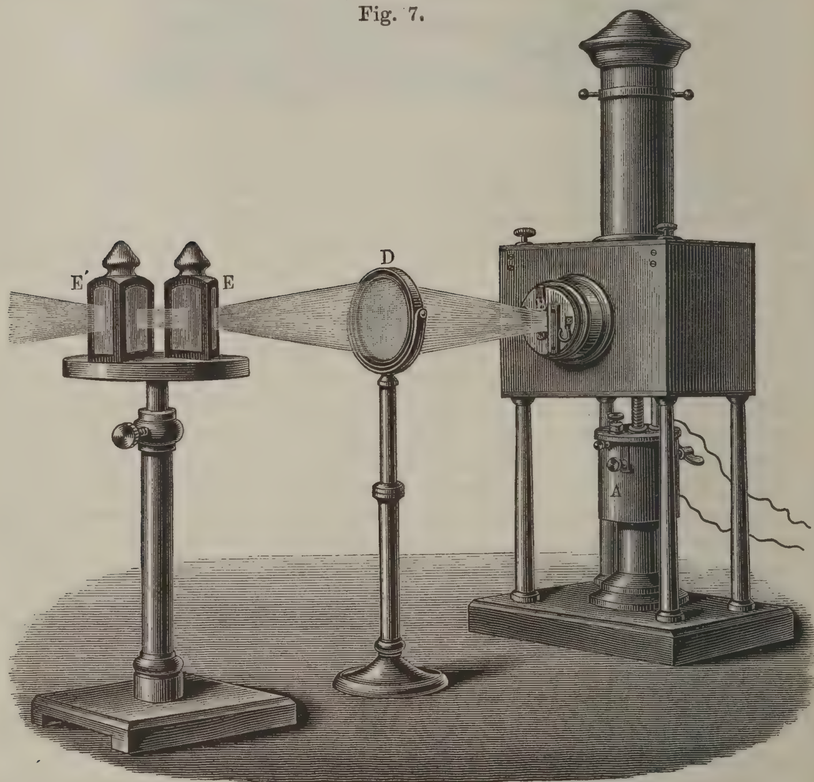
Die Spectralapparate, die zur Beobachtung angewandt werden, sind schon in der Einleitung, S. *257*, ausführlich besprochen worden. Hier wollen wir noch den Apparat kennen lernen, welcher zur objectiven Darstellung der Spectrallinien der Metalle für ein grösseres Auditorium angewandt wird. Derselbe ist in Fig. 7 (a. f. S.) abgebildet. *A* ist die Dubosq'sche elektrische Lampe, deren aus Gaskohle gefertigte Elektroden durch eine Regulirvorrichtung in möglichst gleicher Entfernung gehalten werden. Der elektrische Strom wird am besten durch eine Gramme'sche oder Siemens'sche magneto-elektrische Maschine, in Ermangelung derselben durch mindestens 40 Bunsen'sche Zink-Kohlenelemente erzeugt. Das elektrische Licht geht durch den senkrechten, verstellbar feinen Spalt *B* des Ansatzrohres, dann durch ein System von Linsengläsern, welche sich

---

[1]) J. pr. Chem. 80, 487.

ebenfalls in dem Ansatzrohr befinden, und zuletzt durch die Linse *D*, vermittelst welcher ein vergrössertes Bild des Spaltes auf einen weissen Papierschirm geworfen wird. Darauf bringt man zwei mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Hohlprismen (etwa 0·5 m von der Linse entfernt) in den Weg der Lichtstrahlen, so dass diese zwei Mal gebrochen werden, und dreht den Tisch, auf welchem sich die Lampe sammt Linse und

Fig. 7.



Prismen befinden, so dass das Spectrum auf den Schirm fällt. Man erhält so ein continuirliches Spectrum, in welchem nur einige helle Linien, von Verunreinigungen der Kohle herrührend, sich befinden.

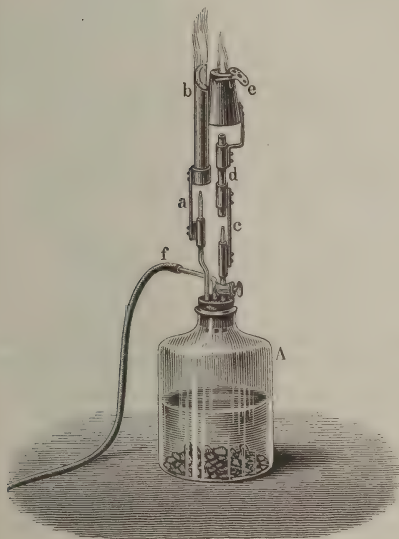
Um nun die Spectren der Metalle zu erhalten, bringt man bei geöffnetem Strome in das etwas ausgehöhlte Ende des unteren positiven Pols etwas des betreffenden Metalls oder einer Verbindung desselben. Zur Erzeugung des Natriumspectrums wendet man Kochsalz, zur Erzeugung des Lithiumspectrums eine Lithiumverbindung an. Die Spectra des Kupfers, Silbers, Zinks erhält man sehr schön bei Anwendung kleiner Körnchen oder Plättchen dieser Metalle.

Bekanntlich werden statt der hellen Metalllinien dunkle erhalten, wenn man das Licht der betreffenden Flamme durch eine andere eben-

solche, aber weniger leuchtende Flamme hindurchgehen lässt. Es lässt sich dies am besten durch Umkehrung der gelben Natriumlinie demonstriren. Bei der elektrischen Lampe hat man nur nöthig, etwas metallisches Natrium in den unteren ausgehöhlten Kohlenpol hineinzubringen. Es wird dann so viel Natrium verflüchtigt, dass das von den Kohlen ausgesandte gelbe Licht eine Hülle von glühendem Natriumdampf zu passiren hat. Statt der gelben Natriumlinie wird so eine dunkle Linie erhalten, bis das Natrium völlig verflüchtigt ist.

In einfacher Weise lässt sich durch folgenden, von Bunsen angegebenen Apparat die Umkehrung der Natriumlinie zeigen. Die Flasche *A*, Fig. 8, ist mit verdünnter Salzsäure, etwas Kochsalz und Zinkstückchen etwa zur Hälfte gefüllt und mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung *f* kann vermittelst eines Glasrohres Leuchtgas eintreten, die beiden anderen Bohrungen tragen Glasrohre, von denen das eine mit weiter Oeffnung *a*, das andere mit enger Oeffnung *c* versehen ist, durch die das Gas wieder austreten kann. *a* trägt eine Metallröhre *b*, die sich oben fächerförmig erweitert, *c* eine enge Metallröhre *d*, welche ein wenig unter dem Schornsteine *e* endigt, auf dessen obere Oeffnung ein durchbohrtes Metallstück mit verschieden grossen Oeffnungen gesetzt werden kann. Zündet man nun das bei *b* und *e* ausströmende Leuchtgas an, so erhält man zwei gelbe Flammen, indem durch die Wasserstoffentwickelung in *A* feine Tröpfchen von Kochsalzlösung mit dem Gase in die Höhe gerissen und durch das Leuchtgas mit fortgeführt werden. Die Temperatur der grossen Flamme ist aber eine viel bedeutendere, als die der kleineren, durch einen Luftüberschuss abgekühlten, so dass letztere als schwarzes Flämmchen vor der grösseren erscheint. Um die Temperatur der kleinen Flamme noch mehr zu erniedrigen, ist der Metalldeckel angebracht, von dessen Oeffnungen man durch Probiren leicht die zweckmässigste herausfindet.

Fig. 8.



Kalium.

Literatur: Humphry Davy, Gilb. Ann. 31, 113; 32, 365; 33, 257; 35, 151; 36, 180. — Gay-Lussac und Thénard, Recherches physico-chimiques 1, 74; Gilb. Ann. 29, 135; 32, 23. — Streitschriften zwischen Davy, Gay-Lussac und Thénard, Gilb. Ann. 35, 179; 36, 204, 222 u. 232. — Berzelius und Pontin, Gilb. Ann. 36, 247. — Berzelius, Gilb. Ann. 37, 416. — Erman und Simon, Gilb. Ann. 28, 121. — Curaudau, Ann. chim. 66, 97; Gilb. Ann. 29, 85. — Trommsdorff, Gilb. Ann. 30, 330. — Tennant, Ann. chim. 93, 291. — Sementini, Gilb. Ann. 47, 225. — Lampadius, Schw. J. 34, 221. — Brunner, Schw. J. 38, 517. — Wöhler, Pogg. Ann 4, 23 u. 474. — Serullas, Ann. chim. phys. 21, 201. — Mantell, Ann. Phil. 22, 232. — Pleischl, Zeitschr. phys. v. W. 2, 307 u. 343; 3, 326. — Schädler, Ann. Pharm. 20, 2.

Zeichen K. — Atomgewicht = 39·137 (O = 16) oder 39·04 (H = 1) (Stas).

Die Eigenschaften des Kaliums — es wird an der Luft und durch Wasser augenblicklich oxydirt — machen es unmöglich, dass das Metall in der Natur im freien Zustande vorkommen kann. Ebenso wenig kann sich sein Oxyd resp. Hydroxyd, das Kali, im freien Zustande finden, da es, in Wasser löslich, begabt ist mit ausserordentlichem Vereinigungsstreben zu Säuren.

Es findet sich dagegen in Salzen in der Natur ziemlich verbreitet. In Verbindung mit Chlor findet es sich als Carnallit, Sylvin, Kremersit, mit Schwefelsäure als Alaunstein, Kalialaun, Polyhalit, Glaserit, Löwigit, mit Salpetersäure als Kaliumsalpeter, namentlich aber mit Kieselsäure als Kaliglimmer, Kalifeldspath, Leucit, Andesin u. s. w.

Auch in den durch Zertrümmerung dieser Gesteine und Einwirkung von Wasser und Kohlensäure entstandenen jüngeren, geschichteten Formationen, besonders in dem durch Zersetzung des Feldspaths entstandenen Thone und in der cultivirbaren lockeren Erdschicht, welche man Ackerkrume nennt, ist kieselsaures Kalium neben geringeren Mengen von anderen Kaliumsalzen enthalten. Obgleich nämlich bei der Entstehung dieser jüngeren Gebilde ein grosser Theil des Kalis der kalihaltigen Mineralien aufgelöst wurde, der sich in Gestalt verschiedener Salze, welche durch Wechselzersetzung sich bildeten, in den Wässern, namentlich im Meerwasser, wiederfindet, so blieb doch noch ein bemerkenswerther Antheil davon zurück.

Aus dem Boden gehen Kaliumverbindungen in die Pflanzen über und von diesen gelangen sie in den thierischen Organismus.

In den Pflanzen findet sich oxalsaures und weinsaures Kalium, in dem Organismus der Thiere und Menschen hauptsächlich Kaliumchlorid und Kaliumphosphat. Sehr reich an Kaliumsalzen ist der Schweiss der Schafwolle, so dass dieser geradezu zur Darstellung von Kaliumsalzen verwandt wird. Aus vielen Pflanzensäften scheiden sich beim Stehen schwerlösliche Kaliumsalze aus. Aus dem gegohrenen Safte der Weinbeeren, dem Weine, lagert sich zweifach weinsaures Kalium, sogenannter Weinstein, in krystallinischen Rinden ab, und aus dem Safte der Oxalis- und Rumex-Arten (dem Sauerklee und Sauerampfer) kann zweifach oxalsaures Kalium (Sauerkleesalz) erhalten werden. Beide Salze hinterlassen beim Glühen, in Folge der Zerstörung der organischen Säuren, kohlensaures Kalium. Beim Verbrennen der Pflanzen des Binnenlandes, so des Holzes, entsteht aus den Kaliumsalzen der organischen Säuren, die in dem Pflanzensafte gelöst waren, auf gleiche Weise kohlensaures Kalium, und laugt man die Asche dieser Pflanzen aus, so löst sich dies Salz und zugleich schwefelsaures Kalium und Chlorkalium, welche in dem Pflanzensafte immer vorkommen oder beim Auslaugen durch Wechselzersetzung entstehen. Die Lauge hinterlässt beim Verdampfen einen Salzrückstand, der, nachdem man ihn unter Zutritt der Luft geglüht, calcinirt, hat, die Pottasche des Handels ist.

Der Weinstein und die Pottasche sind in der That oft benutzte Ausgangspunkte für die Bereitung von Kaliumverbindungen. Aus dem aus dem Weinstein oder der Pottasche gewonnenen kohlensauren Kalium lassen sich mit Leichtigkeit andere Kaliumsalze bereiten, und erhitzt man eine Lösung von kohlensaurem Kalium mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk), so wird die Kohlensäure von dem Kalke aufgenommen und es entsteht eine Lösung von Kali (die Aetzlauge), welche beim Verdampfen Kaliumhydroxyd hinterlässt.

Sehr grosse Mengen von Kaliumsalzen werden jetzt aus dem Carnallit, von dem sich ein mächtiges Lager in Stassfurt findet, gewonnen. Auch aus dem Meerwasser hat man angefangen, Chlorkalium und schwefelsaures Kalium abzuscheiden, welche darin neben anderen Salzen, namentlich Kochsalz, vorkommen. Der Procentgehalt des Meerwassers an Kaliumsalzen ist zwar sehr gering, aber die Gesammtmasse des Meeres enthält begreiflicherweise eine ausserordentlich grosse Menge davon. Auch die Asche von Meerpflanzen, namentlich von Fucusarten, ist eine ergiebige Quelle der genannten Kaliumsalze.

Aschenlauge und Aschensalz wurden schon in den frühesten Zeiten dargestellt, ebenso geschieht schon sehr früh des bei dem Verbrennen von Weinstein entstehenden Salzes Erwähnung. Man nannte später das letztere *Sal Tartari* (Weinsteinsalz), das Aschensalz *Sal vegetabile* (vegetabilisches Laugensalz). Wie die frühe Benutzung der Aschenlauge zur Bereitung von Seife zeigt, wusste man die Lauge durch Kalk ätzend zu machen. Das Wort Alkali findet sich zuerst bei arabischen Schriftstellern, es ist arabischen Ursprungs; das arabische Wort *kaljun* bedeutet nämlich die Asche verschiedener Pflanzen; *al* ist der arabische Artikel. Bis über die Mitte des vorigen Jahrhunderts wurden Kali und Natron nicht, wenigstens nicht streng gesondert, dann aber unterschied man das Natron als mineralisches Laugensalz und der Name vegetabilisches Laugensalz verblieb ausschliesslich dem Kali. Beide umfasste man mit dem Namen fixe

Alkalien, im Gegensatze zu dem Ammoniak, welches flüchtiges Alkali genannt wurde. Klaproth war es, welcher zuerst die Namen Kali und Natron in der jetzigen Bedeutung brauchte (Kopp, Geschichte der Chemie).

Darstellung des Metalls.

Im Jahre 1807 machte H. Davy die wichtige Entdeckung, dass das Kaliumhydroxyd, das Aetzkali, durch eine kräftige Volta'sche Batterie in Kalium und Sauerstoff zerlegt wird. Er brachte ein angefeuchtetes Stück Aetzkali auf ein Platinschälchen, das mit dem negativen Pole einer Volta'schen Säule in Verbindung stand, und berührte es mit einem vom positiven Pole ausgehenden Platindrahte. Das Aetzkali kam in Fluss, Kaliumkügelchen setzten sich an das Platinschälchen an und wurden, ehe sie verbrannten, hinweggenommen und unter Steinöl gebracht. Davy wandte, um diese Zersetzung zu bewerkstelligen, eine Batterie von 200 Paaren vierzölliger Platten an, jetzt benutzt man die bequemeren Grove'schen oder Bunsen'schen Batterien. Wenn man in das mit dem negativen Pole in Verbindung stehende Platinschälchen etwas Quecksilber gibt, dies mit einer concentrirten Kalilösung übergiesst, in welcher sich noch Stücken von Kaliumhydroxyd ungelöst befinden, und wenn man dann den Platindraht vom positiven Pole in die Lauge taucht, so wird das aus dem Kali reducirte Kalium von dem Quecksilber aufgenommen, es entsteht Kaliumamalgam, welches weit beständiger ist als das reine Kalium, und aus welchem man, durch Erhitzen in einer Retorte, in die zugleich etwas Steinöl gegeben wird, um die Luft durch dessen Dampf zu verdrängen, das Quecksilber entfernen kann, wobei das Kalium zurückbleibt.

Bald nachher, nachdem die Existenz des Kaliums erwiesen war, entdeckten Gay-Lussac und Thénard, dass das Kali bei Weissglühhitze von Eisen zersetzt werde — Folge der Flüchtigkeit des Kaliums —, und gründeten hierauf eine Darstellungsmethode, nach welcher man das Metall in etwas grösserer Menge erhielt. Später fand Curaudau, dass sich das Kali bei Weissglühhitze auch durch Kohle zersetzen lasse, und jetzt gewinnt man alles Kalium mittelst Kohle aus kohlensaurem Kalium, nach einem von Brunner angegebenen und von verschiedenen Chemikern, namentlich von Donny und Mareska, verbesserten Verfahren. Kaliumhydroxyd ist bei diesem Verfahren nicht anwendbar, weil es in hoher Temperatur, ehe die Kohle auf dasselbe einwirkt, verdampft; kohlensaures Kalium ist höchst feuerbeständig und ist auch völlig wasserfrei, deshalb muss dies genommen werden. Der Process ist leicht verständlich: $K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO$.

Um das kohlensaure Kalium durch Kohle zu zersetzen, muss dasselbe mit der Kohle auf das Innigste gemengt sein. Eine solche innige Mengung lässt sich nicht durch Vermischen des Salzes mit Kohlenpulver erreichen, und ein so bereitetes Gemisch zeigt ausserdem den Uebelstand, dass sich bei Rothglühhitze, wobei das kohlensaure Kalium zum Schmelzen kommt, die Kohle davon trennt, nämlich auf dem geschmolzenen Salze schwimmt. Man erhält ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle, wie

es für unseren Zweck erforderlich ist, durch Glühen des Kaliumsalzes einer organischen Säure, welche bei der Zersetzung viel Kohle hinterlässt. Am besten eignet sich dazu der rohe Weinstein, ein unreines, weinsaures Calcium enthaltendes, zweifach weinsaures Kalium. Man glüht denselben in einem bedeckten Tiegel, so lange als noch brennbare Dämpfe entweichen; es bleibt eine poröse schwarze Masse zurück (Weinsteinkohle), ein höchst inniges Gemenge von kohlensaurem Kalium, kohlensaurem Calcium (aus dem weinsauren Calcium) und Kohle. Der Gehalt der Masse an kohlensaurem Calcium ist von grossem Nutzen. Indem nämlich das kohlensaure Calcium bei der Reductionstemperatur zu Kalk wird, welcher, wie die Kohle, unschmelzbar ist, bleibt die Masse hinreichend porös, um das schmelzende kohlensaure Kalium aufzusaugen, wie ein Schwamm das Wasser aufsaugt, so dass vollständige Verflüssigung nicht stattfindet. Kalkfreier gereinigter Weinstein darf deshalb nicht oder bloss als Zusatz genommen werden.

Nach Donny und Mareska ist es für die Ausbeute an Kalium am günstigsten, wenn in dem verkohlten Weinsteine Kohle und kohlensaures Kalium so viel als möglich in dem durch die Theorie angezeigten Verhältnisse vorkommen. Rother roher Weinstein liefert meistens eine Mischung, welche zu viel Kohle enthält; weisser und gereinigter Weinstein eine Mischung, worin sich zu wenig Kohle befindet, aber aus einem Gemenge von rothem und weissem oder gereinigtem Weinstein kann die richtige Mischung erhalten werden, wenn man die Salze in dem gehörigen Verhältnisse anwendet.

Ein Gemenge aus gleichen Theilen rothem Weinstein und gereinigtem Weinstein gab eine Weinsteinkohle, durch welche ein sehr gutes Resultat erzielt wurde; sie enthielt: kohlensaures Kalium 77, kohlensaures Calcium 9·5, Kohle 13·5. Die Theorie verlangt 14·5 Kohle.

Eine Weinsteinkohle, welche ebenfalls ein sehr günstiges Resultat lieferte, und welche aus einem Gemenge aus weissem und rothem Weinstein erhalten war, enthielt: kohlensaures Kalium 73·9, kohlensaures Calcium 10·6, Kohle 15·6. Die Theorie verlangt 14 Kohle.

Ein schlechtes Resultat lieferten Kohlen aus rohem Weinstein von folgender Zusammensetzung: kohlensaures Kalium 57·5, kohlensaures Calcium 14·5, Kohle 28·0; ferner kohlensaures Kalium 64·7, kohlensaures Calcium 11·8, Kohle 23·5.

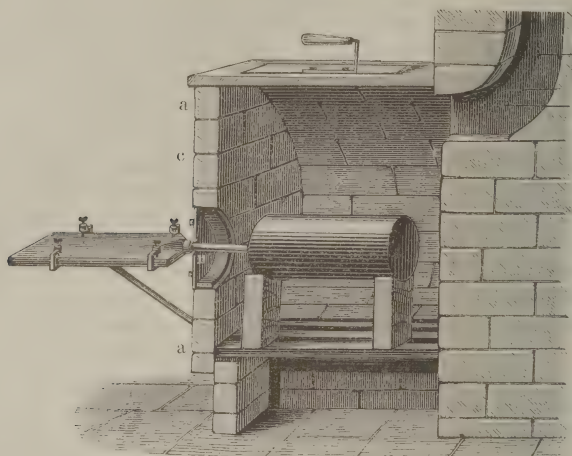
Es ist durchaus erforderlich, durch eine im Kleinen ausgeführte Verkohlung und eine Analyse der erhaltenen Weinsteinkohle das passendste Verhältniss des rothen Weinsteins zum weissen oder gereinigten festzustellen. Die Menge der Kohle muss eben ausreichend sein, das Kalium des kohlensanren Kaliums zu Metall zu reduciren und die Kohlensäure des kohlensauren Calciums in Kohlenoxyd zu verwandeln. Die mitgetheilten Analysen können als Anhaltspunkte dienen.

Das Kalium tritt bei der Temperatur, bei welcher es aus dem kohlensauren Kalium reducirt wird, dampfförmig auf, die Reduction muss deshalb in einem Destillations-Apparate ausgeführt werden.

Fig. 9 (a. f. S.) zeigt den Ofen, welchen Donny und Mareska für diese Destillation empfehlen. Er unterscheidet sich von den ganz ähnlichen gewöhnlichen Zugöfen für sehr hohe Temperaturen vorzüglich durch die Erweiterung in der Mitte seiner Höhe. Die Höhe *aa* über dem Roste

beträgt 50 Centimeter (18 Zoll); die Breite (Tiefe) *cc* 38 Centimeter (14 Zoll) und so viel beträgt auch die Erweiterung in der anderen Richtung. Wegen

Fig. 9.



der sehr hohen Temperatur, welche der Ofen zu ertragen hat, muss er mit feuerfesten Steinen gemauert resp. ausgemauert sein und, um diese hohe Temperatur hervorzubringen, mit einem hohen gutziehenden Schornsteine in Verbindung stehen. In der Vorderwand, welche nicht dick sein darf, ist eine runde Oeffnung von 14 Centimeter (5 Zoll) Durchmesser ausgespart. Ein eiserner Ring füttert diese Oeffnung aus, welche während der Operation durch ein Eisenblech verschlossen ist, das in seinem Mittelpunkte ein Loch zum Durchgange des Verbindungsrohrs der Retorte mit der Vorlage hat. Der Rost besteht aus fünf eisernen, beweglichen Stäben, die 25 Millimeter (11 Linien) Dicke haben und Zwischenräume von 22 Millimeter (10 Linien) unter sich lassen.

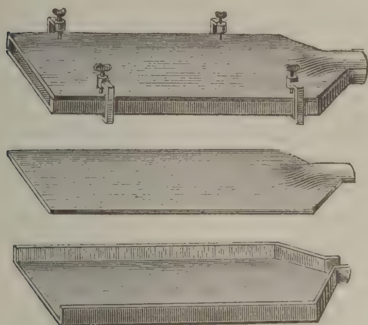
Als Retorte dient eine Flasche von Schmiedeeisen. Man nimmt dazu die Flaschen, in denen das Quecksilber in den Handel gebracht wird. Man erhitzt sie vor dem Gebrauche zum Glühen und bläst mit einem Blasebalge Luft ein, um das Quecksilber auszutreiben, das an den Wänden adhärirt. Das Schraubengewinde der Flasche wird ausgefeilt und dann ein 11 cm (4 Zoll) langes eisernes Rohr, durch Einschleifen in die Oeffnung, passend gemacht.

Die Vorlage, Fig. 10, ist aus Eisenblech von 4 mm (2 Linien) Dicke. Ihre Länge beträgt 30 cm (11 Zoll); sie hat 12 cm ($4^1/_2$ Zoll) Breite bei 6 cm ($2^1/_4$ Zoll) Höhe im Lichten. Der Hals hat nur 1 cm ($4^1/_2$ Linien) Länge und der Rand ist im Innern schräg zugehend, damit das Verbindungsrohr, welches ebenfalls etwas abgeschrägt ist, sich gut anschliesse. Die obere Wand mit der Hälfte des Halses dient als Deckel, welcher während der Operation mittelst Schrauben festgehalten wird.

Man operirt auf folgende Weise. Das durch einen Versuch als passend erkannte Gemenge der verschiedenen Weinsteinsorten wird am

besten in einem eisernen Tiegel verkohlt, in dessen Deckel sich eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Gase und Dämpfe befindet. Während der Verkohlung sinkt die Masse zusammen, was einen neuen Zusatz von Weinstein möglich macht. Man rührt nicht um, damit die Kohle zusammenhängend und porös bleibe. Sobald die Verkohlung beendet ist, wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, dann bald mit einem befeuchteten Tuche umhüllt, um ihn möglich schnell abzukühlen, wodurch, nach Donny und Mareska, die Bildung von Cyankalium grösstentheils vermieden werden soll, welches, weil es flüchtig ist, mit Veranlassung gibt zur Verstopfung des Verbindungsrohrs.

Fig. 10.



Nach hinreichendem Erkalten wird die verkohlte Masse in haselnussgrosse Stücke zertheilt, nicht pulverisirt, und ohne weiteren Zusatz von Kohle in die Flasche gefüllt. Man hat, nach der Grösse derselben, 800 bis 900 g der Masse nöthig.

Die Flasche kommt nun in den Ofen auf zwei feuerfeste Steine, welche so zugeschnitten sind, dass sie die Wirkung des Feuers möglichst wenig vermindern. Das Rohr, welches sie mit der Vorlage verbinden soll, darf nur 1 bis 2 mm (höchstens eine Linie) aus dem Ofen hervortreten. Es ist wichtig, dass die Flasche fest auf den Steinen liege, weshalb man sie mit etwas Thonkitt an der Hinterwand des Ofens befestigt.

Nachdem das Alles so vorgerichtet ist, erhitzt man den Ofen sehr allmälig, damit er sich gleichmässig erwärme, und sorgt dafür, dass das Feuer gleichmässig auf alle Theile der Flasche einwirke. Man erreicht den Zweck, wenn man den Ofen mit abwechselnden Lagen von angebrannter Holzkohle, kalter Holzkohle und Coaks speist.

Sobald die Flasche dunkelrothglühend geworden ist, entblösst man die obere Seite derselben von den Kohlen und streut über ihre ganze Länge verglasten und gepulverten Borax. Der Borax schmilzt, fliesst an den Wänden herab, verbreitet sich so über die Oberfläche der Flasche und bildet eine Glasur, welche dieselbe vollständig vor der Oxydation schützt [1]). Nachdem der Borax geschmolzen ist, schüttet man neues Heizmaterial auf, und wenn das Fener im Zuge ist, unterhält man es mit Coaks allein auf solche Weise, dass die Flasche niemals davon entblösst oder von kalter Kohle berührt wird.

War die Retorte nicht vorher von dem Rückhalte an Quecksilber befreit worden, so entweicht dies, sobald die Operation in Gang kommt. Den Quecksilberdämpfen folgen Gase, welche mit blauer Flamme brennen,

---

[1]) Früher wurde die Flasche mit Draht umstrickt und mit einem Gemenge aus 2 Thln. gestossenen Schmelztiegeln, 1 Thl. Pfeifenthon und etwas Kuhhaaren beschlagen. Der Beschlag wurde in mehreren Lagen aufgetragen und dann sorgfältig getrocknet.

die immer glänzender wird und zuletzt von reichlichem weissem Rauche begleitet ist, der von Kali herrührt. Hält man in diesem Zeitpunkte einen Eisenstab in das Verbindungsrohr, so bedeckt sich derselbe mit Kalium, und im Innern der Retorte bemerkt man einen grünen Dampf.

Diese Erscheinungen treten ein, wenn die Retorte weissglühend geworden ist, gewöhnlich nach $1^1/_2$- bis 2stündigem Feuer. Man fügt nun die Vorlage an, befestigt sie mit Schrauben auf einer eisernen Unterlage, welche selbst dauerhaft an dem Mauerwerke des Ofens fest gemacht ist, und kühlt sie mit befeuchteten Tüchern ab. Es erscheint sofort eine Flamme an dem freien und offenen Ende derselben, aber die Flamme enthält nicht viel weissen Dampf von durch Verbrennen von Kalium entstandenem Kali, sie wird vielmehr grösstentheils durch Kohlenoxydgas erzeugt. Verschwindet die Flamme, oder wird sie schwächer, so kann man daraus schliessen, dass das Feuer zu schwach ist, oder dass sich die Vorlage verstopft. In diesem Falle dringt man mit einem langen scharfen, mit einem hölzernen Griffe versehenen Hohlbohrer durch die Vorlage bis in das Innere des Rohrs. Das Einführen des Bohrers bietet niemals eine ernste Schwierigkeit dar; man kann denselben übrigens von Anfang der Operation an in die Vorlage bringen, ihn darin lassen und von Zeit zu Zeit in das Rohr einführen.

Um die Möglichkeit der Verstopfung des Rohres und der Vorlage einzusehen, muss man die Wirkung kennen, welche Kalium auf Kohlenoxydgas ausübt. Dass man im Stande ist, das Kalium aus dem kohlensauren Kalium durch Kohle bei Weissglühhitze zu reduciren, wobei Kohlenoxydgas auftritt, beweist, dass das Kalium bei dieser hohen Temperatur nicht auf Kohlenoxydgas wirkt, dass Kaliumdampf und Kohlenoxydgas dabei neben einander bestehen können. Anders verhält es sich bei niederer Temperatur. Bei Rothglühhitze zersetzt das Kalium das Kohlenoxydgas, es scheidet Kohle aus demselben ab und verbindet sich mit dem Sauerstoff desselben zu Kali. In noch niederer Temperatur absorbirt das Kalium das Kohlenoxydgas, indem eine Verbindung entsteht, die Kohlenoxyd-Kalium genannt zu werden pflegt (siehe unten und Kohlenoxyd-Kalium). Bei gewöhnlicher Temperatur endlich findet wiederum keine Einwirkung des Kaliums auf Kohlenoxydgas statt.

Man sieht nun wohl ein, dass bei der Bereitung des Kaliums die Zersetzung des Kohlenoxyds durch Kalium und die Bildung von Kohlenoxyd-Kalium nicht völlig zu verhüten sind. Es bildet sich eine schwarze Substanz, die aus Kalium, Kali, Kohle und Kohlenoxyd-Kalium besteht und die eben die Verstopfung des Apparats veranlassen kann. Das gute Gelingen der Operation ist davon abhängig, dass die schwarze Substanz in möglichst geringer Menge entsteht. Dies ist der Fall, wenn das Verbindungsrohr während der Destillation stets so stark glüht, dass sich in demselben Kalium nicht verdichten kann, — weil dann die Veranlassung zur Bildung von schwarzer Substanz in demselben wegfällt, — und wenn das in die Vorlage tretende glühende Gemenge von Kaliumdampf und Kohlenoxydgas rasch und stark abgekühlt wird, — weil dann das kalte erstarrte Kalium auch nicht mehr auf das Kohlenoxyd wirken kann.

Wenn die angegebenen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet werden, geht die Operation regelmässig von statten. Nach einer halben Stunde häuft sich alles Kalium in der Vorlage an, und gewöhnlich genügt

eine einzige Vorlage, um das Metall aufzunehmen. Käme es gegen das Ende oder während der Operation vor, dass der Bohrer nicht mehr durchdringen könnte, so ist es am besten, die Vorlage durch eine andere zu ersetzen. Indessen ist hervorzuheben, dass selbst, wenn man einige Zeit vergebliche Anstrengungen gemacht hätte, weder Gefahr durch Explosion noch ein anderer bedenklicher Unfall stattfinden kann, denn weil die Verstopfung nur da sich bildet, wo sich das Metall absetzt, so kann sie nicht in dem Rohre entstehen, da dies die Temperatur des Ofens besitzt, sie muss stets in der Vorlage eintreten. Die Gase entweichen dann an der Stelle, wo die Vorlage an dem Rohre befestigt ist. Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist auch die Verstopfung in der Vorlage niemals bedeutend, weil das darin condensirte Kalium nur wenig von dem Einflusse des Kohlenoxydgases zu leiden hat. Das ist eben der grosse Vorzug der flachen und engen Vorlage von Donny und Mareska, dass sie das Kalium der Einwirkung des Kohlenoxydgases entzieht und eine ganz kühlende Fläche ist. In dem früher als Vorlage dienenden, geräumigen, zu einem Drittheil mit Steinöl gefüllten Blechgefässe war eine so rasche Abkühlung der Dämpfe und des verdichteten Kaliums nicht möglich, es fand sich also Gelegenheit zur Entstehung der schwarzen Substanz, die, abgesehen davon, dass sie den Process zu stören vermag und die Ausbeute an Kalium vermindert, die Veranlassung zu furchtbaren Explosionen geben kann, da sie durch Einwirkung der Luft, ja selbst unter Steinöl, sehr schnell in hohem Grade explodirend wird (siehe unten).

Die weggenommene, mit Metall gefüllte Vorlage muss sofort in einen metallenen Behälter gebracht werden, worin sich Steinöl befindet und welcher aussen abgekühlt wird. Fängt das Oel Feuer, so löscht man es durch Bedecken des Behälters. Nachdem die Vorlage hinreichend erkaltet ist, öffnet man sie und löst das Kalium mittelst eines Meissels ab. Die Ausbeute beträgt von 800 bis 900 g verkohlten Weinstein, 200 bis 250 g; als Minimum erhielten Donny und Mareska 150 g.

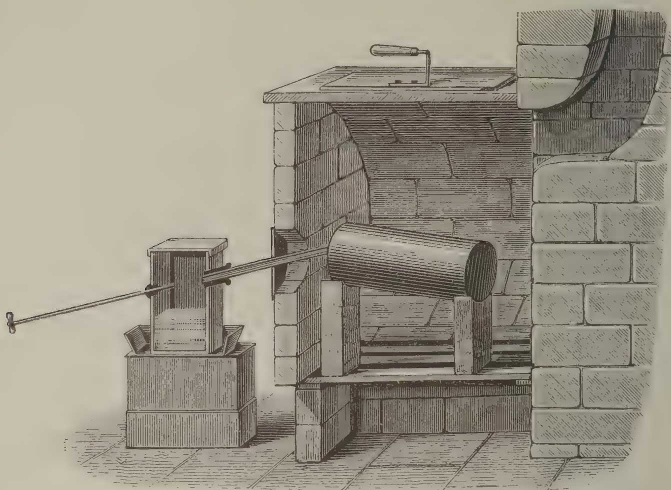
Das erhaltene rohe Metall muss gereinigt werden. Man befreit es durch Abspülen unter Steinöl von anhängender schwarzer pulveriger Substanz, bindet es unter Steinöl in Leinwand, erwärmt des Oel bis über den Schmelzpunkt des Metalls, nämlich auf etwa 60^{0}C., und presst das Metall mittelst einer Zange durch, wobei es in glänzenden Tropfen hervorquillt.

Ein so mechanisch gereinigtes Kalium wird aber mit der Zeit, auch wenn man es sorgfältig unter Steinöl aufbewahrt, detonirend, in Folge eines Rückhalts an schwarzer Substanz; es ist deshalb zweckmässig, die vollständigere Reinigung durch Destillation zu bewerkstelligen, für welche dann natürlich eine vorhergehende mechanische Reinigung überflüssig ist. Die Destillation muss möglichst bald nach der Bereitung des Metalls ausgeführt werden. Donny und Mareska benutzen dazu den in Fig. 11 (a. f. S.) abgebildeten Apparat.

Als Retorte dient wiederum eine Quecksilberflasche. Um sie von Quecksilber und Oxyd völlig zu befreien, leitet man in glühendem Zustande trocknes Wasserstoffgas hinein. Sie kann 500 bis 600 g rohes Kalium aufnehmen und wird mit dem gebogenen Rohre (Flintenlaufe) von etwa 27 cm (10 Zoll) Länge, wie es die Abbildung zeigt, in den Ofen gelegt, so dass das Rohr ungefähr 10 cm ($3^3/_4$ Zoll) daraus hervorragt.

Man gibt dann Feuer; das Steinöl, welches dem Kalium anhängt, verflüchtigt sich und kann in einer Glasvorlage aufgefangen werden. Sobald das Steinöl zu destilliren aufhört, wird die Glasvorlage durch die Vorlage

Fig. 11.



ersetzt, welche das Kalium aufzunehmen bestimmt ist. Sehr gut eignet sich dazu eine rechtwinklige, kupferne, mit einem Deckel versehene Büchse von 27 cm (10 Zoll) Höhe, 10 cm ($3^3/_4$ Zoll) Breite und 18 cm (7 Zoll) Länge, in deren schmalen verticalen Seiten zwei Oeffnungen so angebracht sind, dass ihre Mittelpunkte sich auf einer schrägen Linie befinden, deren Richtung der Neigung des Rohrs oder Flintenlaufs entpricht. Dies Rohr tritt in die obere Oeffnung der Vorlage, welche dazu einen etwas konischen Ansatz hat. Durch die untere Oeffnung bewegt sich in einer Stopfbüchse ein eiserner Stab, um damit in dem Rohre eine etwaige Verstopfung beseitigen zu können. Die Abbildung macht die Einrichtung der Vorlage vollkommen deutlich.

Nachdem die Vorlage, in welche man ungefähr $1^1/_2$ l Steinöl gegeben hat, um sie bis zu einem Drittheil damit zu füllen, befestigt worden ist, wird die Retorte mit vieler Vorsicht bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Vom Beginn der Operation an befindet sich der Theil des Rohrs, welcher innerhalb des Ofens liegt, einer ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt, während der Theil, welcher in die Vorlage hineintritt, fast kalt ist. Dieser Umstand könnte das Erstarren der ersteren Portionen des destillirenden Kaliums und folglich eine Verstopfung des Rohrs herbeiführen. Um dieser vorzubeugen, wird der äussere Theil des Rohrs und selbst der unmittelbar mit dem Rohre in Berührung stehende Theil der Vorlage mittelst einer Weingeistlampe stark erhitzt. Das Kalium wird oder bleibt dann in dem Rohre flüssig und fliesst ungehindert in die Vorlage.

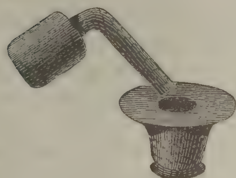
Wenn die Destillation im Gange ist, glüht das Rohr ausserhalb des Ofens in einer Länge von 5 bis 6 cm (3 Zoll), dann entfernt man die

Lampe und sucht sogar die Vorlage durch feuchte Tücher abzukühlen. Die Temperaturerhöhung des Rohrs in Folge der Verflüssigung des Kaliums gibt ein vortreffliches Mittel ab, den Gang der Destillation zu verfolgen. Glüht das Rohr bis zum Eintritt in die Vorlage, so ist dies ein Zeichen, dass die Operation zu rasch geht, man muss dann das Rohr abkühlen und die Retorte etwas entblössen; sinkt hingegen die Temperatur des ganzen äusseren Theils des Rohrs unter die Glühhitze herab, so ist dies ein Zeichen, dass das Kalium beim Eintritt in die Vorlage erstarrt. Man muss dann mit dem Stabe helfen und das Feuer vorsichtig verstärken.

Die Operation ist beendet, wenn das Rohr zu glühen aufhört, ungeachtet der Durchgang vollkommen frei und die Retorte intensiv glühend ist. Das Kalium findet sich in der Vorlage in Gestalt runder, vollkommen glänzender Stücke. Die Menge beläuft sich auf etwa zwei Drittheile des rohen Products. Wenn dies sehr unrein war, und wenn die Destillation zu Ende geht, entwickeln sich brennbare Gase, denen man entweder durch die Stopfbüchse oder durch eine besondere Oeffnung im Deckel der Vorlage einen Ausweg verschaffen muss. In der Retorte bleibt eine sehr schwammige Kohle zurück, welche etwas Kali enthält. Das Verbindungsrohr muss nach Beendigung der Operation in Wasser geworfen werden, da sich darin stets etwas unreines Kalium findet, das an der Luft stark detonirend wird.

Für kleinere Mengen des Metalls, oder für die bei der mechanischen Reinigung abgeschiedene schwarze Substanz, welche eine beträchtliche Menge Kalium enthält, kann der in Fig. 12 abgebildete Destillations-Apparat dienen, der ebenfalls aus einer kleinen eisernen Retorte und einem eingeschliffenen Rohre besteht. Die beschickte Retorte kommt in einen kleinen Gebläseofen und zwar so, dass das Rohr eine sehr geneigte Lage erhält. Als Vorlage stellt man einen eisernen Mörser mit etwas Steinöl unter, von welchem das Rohr 4 bis 6 Zoll entfernt bleiben muss. Damit sich das Oel nicht so leicht entzünde, kann man den Mörser mit einem Bleche bedecken, worin ein rundes Loch geschnitten ist. Das destillirende und verdichtete Kalium fällt in Tropfen in das Oel.

Fig. 12.



Es mögen nun noch einige Worte über die schwarze Substanz gesagt werden, welche bei der Bereitung des Kaliums auftritt, damit die Gefährlichkeit derselben erkannt und man zur Vorsicht beim Operiren mit derselben veranlasst werde. Die Substanz enthält, wie schon oben gesagt, Kali und Kohle, welche durch Einwirkung von Kalium auf Kohlenoxydgas entstanden sind, innig gemengt mit Kalium, sie enthält ferner mechanisch übergerissene Theile und endlich, als wesentlichsten Bestandtheil, das sogenannte Kohlenoxydkalium. Aus dem letzteren besteht vorzugsweise der pulverige Antheil, den man durch Reiben der Substanz unter Steinöl und Abschlämmen erhalten kann. Wird die schwarze Substanz längere Zeit unter Steinöl aufbewahrt, so erhält sie die Eigenschaft, mit der grössten Heftigkeit zu explodiren, wenn sie gerieben oder geritzt wird; bei allmäligem Zutritte der Luft zeigt sie diese Eigenschaft schon nach einigen

Stunden. An die Luft gebracht, röthet sie sich und explodirt entweder sogleich oder wird doch sehr bald explosiv. Der von Kalium möglichst freie Antheil der Substanz kann sich in Wasser lösen, ohne dass Explosion erfolgt; er gibt eine rothe, dann gelb werdende Lösung, indem die Kaliumsalze mehrerer interessanter Säuren, wie der Rhodizonsäure und Krokonsäure, sich bilden. Hatte aber die atmosphärische Luft vorher eingewirkt, so findet beim Uebergiessen mit Wasser Explosion statt. Weil die Substanz das Material abgibt für die Bereitung des rhodizonsauren und krokonsauren Kaliums, so nennt man sie auch die Rhodizon- oder Krokon-Substanz. Man kann nicht vorsichtig genug mit ihr umgehen und muss jede Spur derselben, besonders auch den Antheil, der in dem Verbindungsrohre des Apparats zurückgeblieben ist, sofort nach der Beendigung der Kalium-Destillation entweder weiter verarbeiten oder aber vernichten, was am besten durch Einschütten in eine grosse Menge Wasser geschehen kann. Das rohe Kalium enthält immer etwas von der Substanz eingeschlossen und wird dadurch mit der Zeit detonirend; die Reinigung durch Coliren oder Destilliren muss deshalb sogleich nach der Darstellung bewerkstelligt werden, aber die Reinigung durch Coliren (Pressen durch Leinwand) reicht nicht immer zur vollständigen Entfernung der Substanz aus. Der Rückstand von der Reinigung durch Destillation kann ebenfalls mit der Zeit explodirend werden und ist deshalb zu vernichten.

Ein grosser Theil des Kohlenoxydkaliums wird bei der Darstellung des Kaliums in Gestalt eines grauen Rauchs von den entweichenden Gasen fortgeführt. Benutzt man daher eine geschlossene Vorlage und verbindet man diese mit mehreren Woulf'schen, Steinöl enthaltenden Flaschen oder mit einer langen Glasröhre, besser Blechröhre, so setzt sich in diese eine graue oder schwarze Masse ab, welche natürlich mit nicht minderer Vorsicht behandelt werden muss. Wöhler gibt zur Warnung an, dass der Inhalt einer solchen Röhre, die zehn Tage lang mit Korken verschlossen gelegen hatte, beim Ausschütten in eine trockne Porcellanschale, wenige Augenblicke nachdem er sich purpurroth gefärbt, mit furchtbarem Knalle explodirt sei und die Schale zertrümmert habe.

Ausser der eben beschriebenen Methode ist keine andere zur Darstellung des metallischen Kaliums im Grossen angewandt worden. Nach Dolbear[1]) erhält man auch durch Erhitzen von Schwefelkalium mit Eisenfeile Kalium. Bei im Kleinen angestellten Versuchen wurde reineres Kalium als nach der eben beschriebenen Methode erhalten [2]), doch scheint die Methode für die Technik nicht geeignet zu sein.

Im Kleinen kann man Kalium auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Cyankalium oder einem Gemische von 2 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Chlorcalcium erhalten, welches leichter schmilzt als das erstere. Man zersetzt das Gemisch, welches so erhitzt wird, dass die geschmolzene Masse mit einer festen Kruste bedeckt ist, durch eine mehrzellige Batterie mit Kohlenpolen, lässt nach 20 Minuten erkalten und öffnet den Tiegel unter Steinöl. Man erhält so nach Matthiessen fast chemisch reines Kalium. Auch durch metallisches Natrium lässt sich das Kalium aus einigen Salzen desselben abscheiden. Erhitzt man Kaliumhydroxyd mit

[1]) Chem. News **26**, 33; Arch. Pharm. [3] **1**, 535. — [2]) C. Kern, Deutsch. chem. Ges. Ber. **6**, 1208.

Natriumstücken unter Petroleum, so wird nach G. Williams[1]) bei einer 171° nicht übersteigenden Temperatur eine Legirung von 76·5 Proc. Natrium und 23·5 Proc. Kalium gebildet. Ebenso entsteht durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes wasserfreies essigsaures Kalium eine Legirung von Kalium und Natrium, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist (Wanklyn[2]).

Das Metall.

Das Kalium ist bei gewöhnlicher Temperatur so weich, dass es sich wie Wachs kneten lässt. Auf der frischen Schnittfläche erscheint es weiss mit einem Scheine ins Bläuliche, aber die Fläche läuft an der Luft augenblicklich an, indem sie sich mit einem Hauche von Oxyd überzieht. Sie phosphorescirt (leuchtet), ebenso der Strich, welchen man mit dem Metalle macht (Linnemann[3]). Beim Gefrierpunkte ist das Metall spröde; bei 25° C. halbflüssig, bei 58° C. vollkommen flüssig, wie Quecksilber (H. Davy). Nach Bunsen[4]) schmilzt es bei 62·5°, ohne vorher zu erweichen, nach Quincke[5]) bei 58°. Es zeigt grosse Neigung, beim Erstarren zu krystallisiren. Nach Long[6]) erhält man durch Schmelzen desselben unter Leuchtgas (im zugeschmolzenen Rohre), theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen stumpfe Octaëder des tetragonalen Systems von grünlichem oder grünlichblauem Schimmer. Nach früheren Angaben von Pleischl[7]) krystallisirt es bei der Sublimation in Würfeln und zeigt auf den Schnittflächen Würfelzeichnung. In schwacher Rothglühhitze (bei 720 bis 730° nach Carnelley und Williams) lässt sich das Metall destilliren, natürlich in einer Atmosphäre, auf welche es nicht wirkt, z. B. in Wasserstoffgas; sein Dampf ist schön grün. Um die Farbe desselben in der Vorlesung zu zeigen, verdampft man das Metall in einer weiten, etwa 0·3 m langen horizontalen Glasröhre in einem Strome trocknen, reinen Wasserstoffs. Die Röhre füllt sich bald mit dem prachtvoll grünen Dampfe, der sich an den kälteren Stellen als glänzender Metallspiegel verdichtet, während der aus der engen Oeffnung ausströmende, kaliumhaltige Wasserstoff mit prachtvoll violettem Lichte und Ausstossung weisser Kalidämpfe verbrennt[8]). Das specifische Gewicht des Dampfes ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt, da der Dampf auf alle Gefässe, in der die Bestimmung auszuführen versucht wurde [Glasgefässe[9]), Kupfer-[10]), Silber-, Platin-[11]), Eisengefässe[12])] einwirkte. Versuche von J. Dewar und Dittmar[13]) und später von Dewar und Scott[14]) ergaben es annähernd = 45 bei 1040°, das des Wasserstoffs = 1 gesetzt, während wiederholte Versuche von Dewar und Scott[15]) dasselbe nur halb so gross ergaben.

---

[1]) Chem. News 3, 21. — [2]) Chem. News 3, 66. — [3]) J. pr. Chem. 75, 128. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 125, 368. — [5]) Pogg. Ann. 135, 642. — [6]) Chem. Soc. Qu. J. 13, 122. — [7]) Zeitschr. Phys. v. W. 3, 1. — [8]) Kämmerer, vergl. Rieth, Deutsch. chem. Ges. Ber. 4, 807. — [9]) Mitscherlich, Ann. Chem. Pharm. 12, 173. — [10]) Rieth, Deutsch. chem. Ges. Ber. 4, 807. — [11]) V. Meyer, Deutsch. chem. Ges. Ber. 13, 391. — [12]) Chem. News 27, 121; 40, 293. — [13]) Chem. News 27, 121; Bull. soc. chim. [2] 20, 169. — [14]) Proceed. of the Roy. Soc. Nr. 179 (1879). — [15]) Chem. News 40, 293.

V. Meyer zeigte später, dass alle diese Versuche werthlos sind, da das Kalium stets auf die Gefässwand eingewirkt hatte.

Das specifische Gewicht des Metalls ist bei 15° 0·865 (Gay-Lussac und Thénard), also weit geringer als das des Wassers. Es leitet gut Wärme und Elektricität, letztere jedoch weniger gut als Natrium, Magnesium, Calcium und Cadmium (Matthiessen[1]).

An der Luft oxydirt sich das Kalium, wie schon angedeutet, äusserst leicht, ohne sich zu entzünden; es dauert indessen ziemlich lange, ehe die Umwandlung in Oxyd bis in das Innerste des Metallstücks erfolgt ist. In ganz dünnen Scheiben kann die Oxydation so schnell stattfinden, dass sich das Metall entzündet und mit schön violetter Farbe verbrennt. Man bewahrt es, zum Schutze gegen die Wirkung der Luft, unter rectificirtem Steinöle auf, einer sauerstofffreien Flüssigkeit, einem Kohlenwasserstoffe. Es verliert indessen auch in diesem bald seiner Glanz, wenn die Luft nicht völlig abgeschlossen ist, da das Steinöl Luft absorbirt. Erhitzt man das Metall bis zum Verdampfen an der Luft, so fängt es Feuer und brennt mit violetter Flamme.

Wie begierig sich das Kalium mit Sauerstoff verbindet, zeigt sich deutlich, wenn man dasselbe auf Wasser wirft. Es zersetzt nämlich augenblicklich das Wasser, unter so bedeutender Entwickelung von Wärme, dass es selbst, zugleich mit dem sich entwickelnden Wasserstoffgase, entzündet wird. Es verbrennt dabei mit violetter Flamme, mit Hinterlassung einer Kugel von geschmolzenem Kali, welche erst einige Secunden auf der Oberfläche des Wassers schwimmt, dann aber zerspringt. Man muss die Schale oder den Teller, auf denen man den Versuch anstellt, mit einer Glasglocke bedecken, weil die heissen Stücken des Kalis umhergeschleudert werden. Die glühende Kalikugel zeigt ganz dieselbe Erscheinung, welche ein Wassertropfen bei dem Leidenfrost'schen Versuche zeigt, der Versuch ist eine Umkehrung des Leidenfrost'schen Versuchs; erst wenn die Temperatur der Kugel bis zu einem gewissen Punkte herabgesunken ist, wird die Kugel vom Wasser benetzt, sie zerspringt dann in Folge der Einwirkung des Wassers auf das Kali, welche von bedeutender Erhitzung und Dampfbildung begleitet ist[2]).

Um diese Erscheinung zu illustriren, wendet man ein Ellipsoid aus Silber an, von etwa 150 g Gewicht, das an einem Oehre an einem Kupferdrahte befestigt zum Rothglühen erhitzt und dann in ein grosses Becherglas mit Wasser getaucht wird. Das Metall sinkt ohne Zischen ein und bleibt einige Secunden rothglühend; dann erfolgt plötzlich Explosion, durch welche das Wasser umhergeschleudert und das Becherglas meistens zertrümmert wird (Hofmann[3]).

Unter allen Körpern scheint das Kalium bei nicht zu hoher Temperatur das grösste Vereinigungsstreben zum Sauerstoff zu haben. Es zersetzt Stickoxydul und Stickoxydgas, Kohlensäuregas, ja selbst Kohlenoxydgas bei Rothglühhitze, während bei Weissglühhitze das Kali durch

---

[1]) Pogg. Ann. **103**, 428. — [2]) Wenn das Kalium nur mechanisch gereinigt ist und lange Zeit unter Steinöl aufbewahrt wurde, also alt ist, so veranlasst es, auf Wasser geworfen, sofort eine Explosion. Man muss dann die Kaliumkugel auf das Wasser werfen, während man schon die Glocke darüber hält. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 530.

Kohle zersetzt wird. Auch das Vereinigungsstreben des Metalls zu Chlor, Fluor u. s. w. ist sehr gross und wird zur Darstellung von Bor, Silicium und einigen Metallen benutzt. In den meisten Fällen kann das Natrium seine Stelle vertreten, und da dies billiger zu beschaffen ist, so wird das Kalium selten verwandt. Die Entzündlichkeit des Kaliums auf Wasser kann benutzt werden, um Steinöl und ähnliche brennbare flüchtige Flüssigkeiten, die auf Wasser gegossen sind, zu entzünden.

Das Flammenspectrum des Kaliums ist continuirlich und sehr ausgedehnt, mit der grössten Helligkeit im Blau. An beiden Enden desselben erscheinen zwei charakteristische Linien, von denen die erste, K_α, im äussersten Roth dicht neben der dunklen Linie A des Sonnenspectrums liegt und bei weitem die hellste ist, während die zweite, K_β, weit im Violett nach dem anderen Ende des Spectrums hin liegt (vergl. die Spectraltafel Fig. 4). Ausser diesen Linien bemerkt man in der intensivsten Flamme noch eine schwache, mit der Sonnenlinie B zusammenfallende breite Linie im Roth und einzelne Linien im Grün. Das Spectrum wird von Kaliumhydroxyd und sämmtlichen Kaliumsalzen der flüchtigen Säuren hervorgebracht. Die Empfindlichkeit beim Nachweise von Kaliumverbindungen mittelst des Spectrums ist jedoch nur $^1/_{3000}$ der Natriumempfindlichkeit. Kaliumsilicate und ähnliche feuerbeständige Salze zeigen das Spectrum direct nur bei sehr vorwiegendem Kaliumgehalt, leichter wenn man die Probeperle mit etwas kohlensaurem Natrium zusammenschmilzt oder das gepulverte Silicat mit einem grossen Ueberschusse von Fluorammonium auf einem Platindeckel schwach glüht und den Rückstand am Platindrahte in die Flamme bringt. Auf letztere Weise kann man die geringste Menge Kalium in einem Silicate nachweisen. Die Gegenwart von Natrium- oder Lithiumsalzen stört die Reaction nicht, wohl aber die Gegenwart von Salmiak. Eine Mischung von 10 Thln. concentrirter Salmiaklösung mit 1 Thl. Chlorkalium und 10 Thln. Salzsäure gibt keine Kaliumlinie. Es entsteht dann in Folge starker Abkühlung das Spectrum des Chlorkaliums, welches von dem des metallischen Kaliums ganz verschieden ist. Bringt man eine flüchtige Kaliumverbindung statt in die Flamme des Bunsen'schen Brenners in den elektrischen Flammenbogen, so nehmen die Linien des Spectrums nur an Intensität zu, neue erscheinen nicht. Lässt man jedoch den elektrischen Funken zwischen Kalielektroden überschlagen, so erhält man nach Huggins 15 Linien. Sehr leicht zeigen sich diese nach Lecoq de Boisbaudran bei dem einfachen Inductionsfunken in Perlen von geschmolzenem Kaliumsalze. In diesem Spectrum ist nicht K_α die hellste Linie, sondern eine andere vierfache in der Nähe der Sonnenlinie D liegende, dieser folgt eine dreifache Linie in der Nähe von E, eine doppelte bei B und dann erst reiht sich der Intensität nach die K_α-Linie bei A an.

Der Kaliumdampf gibt nach Roscoe und Schuster[1]) ein Absorptionsspectrum mit einer Bandengruppe im Roth und zwei Gruppen zu beiden Seiten der D-Linie, beide nach Roth hin schattirt.

Das Atomgewicht des Kaliums ist von Stas[2]) durch Ermittelung der Menge von Chlorkalium, welche das chlorsaure Kalium

[1]) Roy. Soc. Proc. 22, 362. — [2]) Untersuchungen über Atomgew. und Proport. 323 und 347.

beim Erhitzen hinterlässt, und durch Bestimmung der Menge von Chlorsilber, welche aus einem bestimmten Gewichte Chlorkalium durch salpetersaures Silber gefällt wird, sehr genau bestimmt. Setzt man O = 16, Cl = 35·457, Ag = 107·93, so ergab sich das Atomgewicht nach der ersten Methode zu 39·136, nach der zweiten zwischen 39·130 und 39·135, und mit Berücksichtigung einiger Versuche mit Bromkalium als Mittelwerth aller Versuche zu 39·137 [1]). Setzt man H = 1 (also O = 15·96), so wird das Atomgewicht = 39·04. Das Kalium ist in allen seinen Verbindungen ein einwerthiges Metall.

[1]) Bei analytischen Berechnungen wird häufig der untere Grenzwerth 39·13 benutzt, wie es auch im Nachfolgenden häufig geschehen wird.

Kalium und Wasserstoff.

Kaliumhydrogenid.

Formel: K_2H_4.

Gay-Lussac und Thénard beobachteten, dass nicht ganz bis zum Glühen in Wasserstoffgas erhitztes Kalium $^1/_4$ der Menge dieses Gases absorbirt, welche es mit Wasser entwickelt haben würde, indem es in einen grauen, glanzlosen Körper überging. H. Davy leugnete die Existenz dieser Verbindung, Jacquelain [1]) bestätigte sie jedoch und in neuester Zeit ist die Existenz eines Kaliumwasserstoffs von Troost und Hautefeuille [2]) festgestellt. Das Kalium absorbirt bei 200° langsam, zwischen 300 bis 400° rascher 126 Volum Wasserstoff, indem es in Kaliumwasserstoff, K_2H_4, übergeht. Derselbe ist glänzend, dem Silberamalgam ähnlich, sehr spröde, auf dem Bruche krystallinisch und verändert sich beim Schmelzen im Vacuum nicht. Ueber 200° beginnt er sich zu dissociiren und zwar ist die Spannung des entwickelten Wasserstoffs bei

330°	45 mm
340	58 „
350	72 „
360	98 „
370	122 „
380	200 „
390	363 „
400	548 „
410	736 „
420	916 „
430	1100 „

An der Luft entzündet sich die Verbindung und absorbirt bei entsprechender Temperatur und Druck wechselnde Mengen von freiem Wasserstoff. Leitet man Wasserstoff über erhitztes Kalium, so wird das Gas selbstentzündlich, doch nur von mitgerissenem Kalium, das beim Erkalten wieder abgesetzt wird.

---

1) Ann. chim. phys. **74**, 203. — 2) Compt. rend. **78**, 807; Ann. chim. phys. [5] **2**, 273.

Kalium und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Kalium ein basisches Oxyd, K_2O, das Kali, ferner ein Suboxyd, dessen Existenz aber zweifelhaft ist, und die Superoxyde K_2O_2 und K_2O_4, von denen aber das erstere nur wenig bekannt ist. Das Kaliumoxyd vereinigt sich begierig mit Wasser zu Kaliumhydroxyd, KOH, einer sehr kräftigen, viel angewandten Base.

Kaliumsuboxyd.

Wenn man Kalium in dünnen Scheiben in einer zur Verwandlung in Kali unzureichenden Menge von Luft erwärmt, ferner wenn man Kalium mit Kali schmilzt oder mit weniger Kaliumhydroxyd, als zur Umwandlung in Kali erforderlich ist, mässig stark erhitzt, so resultirt eine graue spröde Masse, welche für Kaliumsuboxyd gehalten wird und vielleicht die Zusammensetzung K_4O besitzt. Dieselbe gibt beim Glühen, unter Abschluss der Luft, Kalium aus und hinterlässt Kali, verbrennt an der Luft schon bei 20^0 bis 25^0 C. zu Oxyd und Superoxyd und wird durch Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas ohne Feuererscheinung in Kaliumhydroxyd verwandelt. Nach Lupton[1]) existirt dies Suboxyd nicht, sondern ist ein Gemisch von Kali und metallischem Kalium.

Kaliumoxyd, Kali.

Formel: K_2O. — Moleculargewicht = 94·26. — In 100: K = 83·03, O = 16·97.

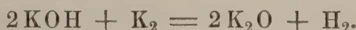
Wird das Kali aus seinen Salzen auf nassem Wege abgeschieden, so vereinigt sich dasselbe sogleich mit Wasser zu einem Hydroxyd, KOH, welches selbst bei Glühhitze kein Wasser abgibt, sondern unverändert verdampft. Das Kaliumoxyd oder, wie man sagt, das wasserfreie Kali, K_2O, kann nur mit Hülfe von metallischem Kalium dargestellt und auch so nur schwierig rein erhalten werden.

Beim Erhitzen von Kalium an der Luft verbrennt es zu einem Gemische von Kaliumoxyd und Superoxyd; wird das Erhitzen in einem

---

[1]) Chem. Soc. J. 1876, 2, 565.

Strome trocknen Sauerstoffs ausgeführt, so entsteht nur Superoxyd. Beim starken Erhitzen des letzteren entweicht Sauerstoff und es hinterbleibt Kali (Davy). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von 1 Mol. Kaliumhydroxyd und 1 Atom Kalium:



$$2\,KOH + K_2 = 2\,K_2O + H_2.$$

Nach H. Künheim[1]) entsteht jedoch nach beiden Methoden kein reines Kali, da stets Verdampfung von etwas Wasser und Bildung von Superoxyd eintritt. Dasselbe wird aber ganz rein erhalten, wenn man trockne kohlensäurefreie Luft in richtiger Menge über eben bis zum Schmelzen erhitztes Kalium leitet. Das Kalium breitet sich dabei zu einer dünnen, glänzenden Schicht aus, die mit weissem Rauche zu leichtem, grauweissem, pulverförmigem Kali verbrennt.

Das Kaliumoxyd ist ein grauer, nicht metallglänzender fester Körper von muscheligem Bruche, der etwas über Rothgluth schmilzt und nur in sehr hoher Temperatur verdampft. Das specifische Gewicht ist nach Karsten etwa 2·656. Die Bildungswärme des Kaliumoxyds in wässeriger Lösung (K_2O, aq.) beträgt nach Thomsen pro Molelül 164 560 Wärmeeinheiten.

Mit Wasser verbindet es sich zu Hydroxyd unter starker Erhitzung, die sich bis zur Feuererscheinung steigern kann; die Eigenschaften, welche seine wässerige Lösung zeigt, gehören daher im Allgemeinen dem Hydroxyd an. Es erleidet so gut wie niemals Anwendung, wird immer durch das Hydroxyd ersetzt.

Es verdient bemerkt zu werden, dass ein Verfahren, welches sonst leicht zu den wasserfreien Oxyden führt, nämlich die Zersetzung des Salpetersäuresalzes in hoher Temperatur, nicht befolgt werden kann bei der Bereitung des wasserfreien Kalis. Das salpetersaure Kalium, der Salpeter, entlässt allerdings, wie andere Salpetersäuresalze, die Salpetersäure, oder vielmehr die salpetrige Säure, welche anfangs entsteht, aber wir haben kein Material zu Gefässen, das die hohe Temperatur, welche zur Zersetzung nöthig ist, ertragen kann, ohne zu schmelzen oder durch das schmelzende Kali zerstört zu werden. Mengt man den Salpeter mit zerschnittenem dünnem Kupferbleche, so erfolgt die Zersetzung der Salpetersäure bei mässiger Rothgluth, aber dem zurückbleibenden Kali ist dann natürlich Kupferoxyd beigemengt (siehe Kaliumhydroxyd).

Kaliumhydroxyd.

Kalihydrat, Kaliumhydrat.

Formel: KOH. — Moleculargewicht = 56·13. — In 100: K_2O = 83·97, H_2O = 16·03.

Wenn sich Kalium auf Wasser oxydirt, so entsteht eine Lösung von Kaliumhydroxyd. Begreiflicherweise gestattet der hohe Preis des Kaliums nicht, auf diese einfache Weise das Hydroxyd zu bereiten. Der Weg, welcher zur Darstellung des Hydroxyds eingeschlagen wird, ist der, dass man

[1]) Dissert. Leipzig 1863; Chem. Centr. 1863, 491.

aus der Lösung eines Kaliumsalzes die Säure durch eine Base entfernt, welche damit ein unlösliches Salz bildet. Gewöhnlich ist kohlensaures Kalium das Kaliumsalz, und Kalk die Base, welche man anwendet. Giesst man Kalkwasser, das ist eine Lösung von Calciumhydroxyd, in eine Lösung von kohlensaurem Kalium, so scheidet sich kohlensaures Calcium als weisser Niederschlag aus und die Lösung enthält Kaliumhydroxyd; der Kalk entzieht also dem Kaliumsalze die Kohlensäure:



$$Ca(OH)_2 + K_2CO_3 = 2KOH + CaCO_3.$$

Da das Kalkwasser, wegen der Schwerlöslichkeit des Kalks, nur äusserst wenig Kalk enthält, so ist zur Zersetzung einer kleinen Menge kohlensauren Kaliums eine sehr grosse Menge desselben erforderlich, und die entstehende Lösung von Kaliumhydroxyd ist deshalb äusserst verdünnt. Der Versuch mit Kalkwasser wird daher nur angestellt, um die Zersetzung zu zeigen; soll die Zersetzung behufs der Darstellung von Kaliumhydroxyd ausgeführt werden, so nimmt man das Calciumhydroxyd in Substanz, in Wasser eingerührt, nicht gelöst.

Man operirt auf folgende Weise: Gebrannter Kalk wird in einem irdenen oder blanken eisernen Gefässe auf einmal mit so viel nicht zu kaltem Wasser übergossen, dass dasselbe mehrere Zoll hoch darüber steht, wodurch er sich, unter heftigem Aufwallen, in einen höchst zarten, unfühlbaren Kalkbrei verwandelt. Das kohlensaure Kalium wird in 10 bis 12 Thln. Wasser gelöst und die Lösung in einem völlig blanken (oxydfreien) gusseisernen Kessel zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung trägt man nun nach und nach Portionen des Kalkbreies ein, so lange bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit beim Eingiessen in Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure kein Aufbrausen erzeugt oder beim Eintröpfeln in Kalkwasser keinen Niederschlag hervorbringt. Zwischen dem Eintragen der verschiedenen Portionen lässt man stets einige Minuten vergehen, damit das entstandene kohlensaure Calcium durch Sieden körnig [1]) werde. Nachdem sich durch die Prüfung die vollständige Zersetzung ergeben hat, kocht man noch einige Zeit lang, dann nimmt man den Kessel vom Feuer, bedeckt ihn mit einem gut schliessenden Deckel und lässt ihn ruhig stehen, damit sich das kohlensaure Calcium ablagere. Nach einigen Stunden zieht man die Lauge mittelst eines Hebers in Flaschen ab [2]), worin sie vor-

[1]) Das ausfallende kohlensaure Calcium ist anfangs voluminös und amorph, dann wird es dicht und krystallinisch, indem sich zuerst hexagonale (Kalkspath-), dann rhombische (Arragonit-) Kryställchen bilden.

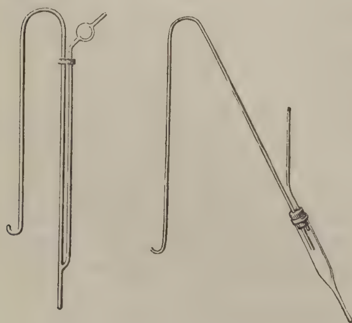


Fig. 13. Fig. 14.

[2]) Man benuzt dazu zweckmässig einen Heber mit einer Vorrichtung zum Ansaugen. Die Figuren 13 und 14 zeigen zwei solche Heber. Zur Anfertigung des ersteren muss man Glas löthen und blasen können; der zweite lässt sich leicht aus Glasröhren zusammensetzen. Der kürzere Schenkel der Heber ist, wie man sieht, etwas nach oben gebogen; bei dieser Einrichtung wird der Bodensatz nicht so leicht aufgerührt. Will man einen einfachen Heber ohne Vorrichtung zum Ansaugen benutzen, so bringt man denselben mit Wasser gefüllt in die Lauge.

läufig aufbewahrt wird. Den Bodensatz im Kessel rührt man hierauf mit siedendem Wasser an, kocht ihn auch wohl einige Zeit mit dem Wasser, lässt die zweite schwächere Lauge wiederum durch Absetzen sich klären und zieht sie dann ebenfalls mit dem Heber ab. Ein nochmaliges Auslaugen des Bodensatzes lohnt nicht die Mühe (Mohr).

Zur Erläuterung des im Wesentlichen leicht verständlichen Verfahrens mag noch das Folgende gesagt werden. Es ist unzweckmässig, den gebrannten Kalk durch Eintauchen in Wasser oder Besprengen mit Wasser zu einem pulverigen Hydrate zu löschen, weil sich in diesem der Kalk nicht in so feiner Vertheilung befindet, wie in dem auf angegebene Weise nach Mohr bereiteten Kalkbrei. Das kohlensaure Kalium darf in keiner geringeren Menge, als in 10 bis 12 Thln. Wasser gelöst werden, weil sonst die Zersetzung nicht vollständig erfolgt. Liebig hat nachgewiesen, dass eine concentrirte Lösung von Aetzkali im Gegentheil das kohlensaure Calcium zerlegt, deshalb kann natürlich Calciumhydroxyd bei Gegenwart von wenig Wasser das kohlensaure Kalium nicht zerlegen. Wenn daher bei dem Sieden der Masse starke Verdampfung stattfindet, so muss man von Zeit zu Zeit etwas Wasser nachgiessen. Der Rechnung nach bedarf man auf 1 Thl. kohlensaures Kalium $^4/_{10}$ Thle. Kalk zur Entfernung der Kohlensäure; bei gutem Kalke reicht man in der That mit der Hälfte des Gewichts von kohlensaurem Kalium aus. Es ist zweckmässig, diese Menge Kalk und etwa einen kleinen Ueberschuss abzuwägen, nicht zweckmässig, eine beliebig grössere Menge zu löschen; man hat in jenem Falle nicht unnöthige Prüfungen der Lauge zu machen. Für die Prüfung stellt man sich einige Probirgläschen mit Glastrichtern und angefeuchteten Filtern zur Hand; man schöpft die Lauge mit einem silbernen Löffel auf die Filter. Das Filtrat wird, wie oben angegeben, in die Säure gegossen, nicht umgekehrt die Säure in das Filtrat, weil in diesem letzteren Falle leicht unvollständige Neutralisation stattfinden kann, bei welcher, ungeachtet des Vorhandenseins von kohlensaurem Kalium in der Lauge, keine Entwickelung von Kohlensäure erfolgt. Je verdünnter die Lösung von kohlensaurem Kalium, desto schneller wird die Lauge kohlensäurefrei. Ein Uebermaass an Kalk ist zu vermeiden, weil dadurch die unlösliche Masse überflüssigerweise vermehrt wird und weil sich das schlammige Calciumhydroxyd nicht so gut absetzt, wie das körnige kohlensaure Calcium. Zeigt sich gegen das Ende des Processes noch ein kleiner Rückhalt an Kohlensäure in der Lauge, so setze man nicht sogleich wieder Kalk zu, sondern lasse zuvor noch kochen, die Lauge wird dann noch vollständig ätzend.

Die Lauge zieht mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an, deshalb vermeidet man die Filtration, lässt man sie durch Absetzen sich klären. Sie klärt sich bei ruhigem Stehen im Kessel schon nach 3 bis 4 Stunden so weit, dass sie abgehoben werden kann, aber es schadet nach Mohr nicht, sie 12 Stunden in dem Kessel zu lassen, wenn dieser gut bedeckt ist. Sollte bei dem Abheben etwas Kalk mitlaufen, so macht das nichts aus, weil sich derselbe in den Flaschen sehr vollständig ablagert. Will man filtriren, so muss man dazu einen vollkommen reinen, gebleichten leinenen oder baumwollenen Spitzbeutel anwenden, dessen Spitze in einen Trichter reicht, welcher auf eine Flasche gesteckt ist. Man giesst möglichst schnell Alles aus dem Kessel auf den Spitzbeutel, lässt ab-

laufen, bringt den Rückstand im Beutel wieder in den Kessel, rührt ihn mit heissem Wasser an und filtrirt nochmals das Flüssige ab. Die in den Flaschen aufgefangene Flüssigkeit wird in kurzer Zeit klar.

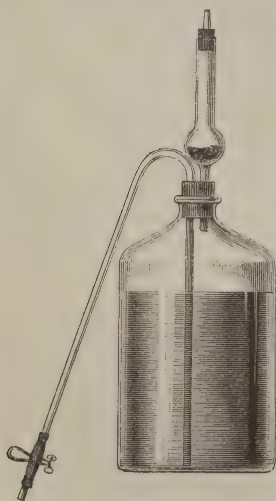
Hölzerne Spatel dürfen bei der Bereitung der Lauge nicht angewandt werden, da sie an dieselbe lösliche färbende Stoffe abgeben; man muss blanke eiserne Spatel anwenden. Ungebleichtes Leinen oder Baumwolle färben die Lauge ebenfalls, wollene Colatorien können gar nicht genommen werden, weil Wolle von der Lauge gelöst wird.

Die erhaltene Lauge, Kalilauge, Aetzlauge, *Lixivium causticum* genannt, namentlich die erste, die stärkere Lauge, ist für manche Zwecke ohne weitere Concentration anwendbar. Sie enthält stets eine kleine Menge von Kalk, weil Calciumhydroxyd in verdünnter Kalilauge löslich ist; muss sie davon befreit werden, so giesst oder zieht man sie aus den Flaschen, in welche sie zur vollständigen Klärung gegeben war, von dem Bodensatze in eine andere Flasche ab, und tröpfelt vorsichtig eine Lösung von kohlensaurem Kalium hinzu, so lange noch eine Ausscheidung von kohlensaurem Calcium stattfindet. Nachdem sich dieser abgelagert hat, bringt man die Lauge in die Flaschen, in denen sie aufbewahrt werden soll.

War reines kohlensaures Kalium zur Darstellung der Lauge genommen worden, so ist dieselbe frei oder doch fast völlig frei von fremden Salzen; hatte man aber unreines kohlensaures Kalium, die gereinigte Pottasche oder, was dasselbe, einen mit kaltem Wasser bereiteten Auszug aus roher Pottasche angewandt, so enthält sie reichlich Chlorkalium, auch meistens geringe Mengen von schwefelsaurem Kalium und kieselsaurem Kalium.

Da die Kalilauge mattgeschliffenes Glas leicht angreift, zersetzend auf dasselbe wirkt, so werden die Glasstöpsel in den Flaschen festgekittet, in denen man die Lauge aufbewahrt, wenn man nicht die Mündung der Flaschen sorgfältig mit Fliesspapier ausgetrocknet hat. Man reibt auch wohl die Stöpsel noch ausserdem mit einem Hauche Talg oder Paraffin ein. Sind Mündung und Stöpsel nicht matt, sondern polirt, so hat man das Festwerden der Stöpsel weit weniger zu befürchten. Neuerlichst hat man Stöpsel aus Paraffin benutzt, auch Korke, die in Wachs oder Paraffin gesotten werden.

Fig. 15.



Sehr empfehlenswerth ist die Aufbewahrung der Lauge in der in Fig. 15 abgebildeten Heberflasche. Der Heber ist unten mit der bekannten Vorrichtung der Mohr'schen Quetschhahn-Bürette versehen. In der Kugelröhre, die oben und unten offen ist, befindet sich über etwas Baumwolle ein körniges Gemisch von Glaubersalz und Kalk [1]). Der Kork, durch welchen Heber und Glasröhre hindurch-

[1]) Man zerstösst etwa gleiche Volumina Kalk und Glaubersalz, trocknet das Gemenge über Feuer aus und siebt das feine Pulver ab. Das Gemenge enthält begreiflich Gyps und Aetznatron; es zieht mit grosser Begierde Kohlensäure an.

gehen, ist in Wachs gesotten und nach dem Einfüllen der Lauge warm aufgesetzt. Bläst man bei geöffnetem Quetschhahn vorsichtig in die Röhre, so kommt die Lauge zum Ausfliessen, schliesst man dann den Quetschhahn, so hält sich der Heber gefüllt, und nun kann die Lauge zu jeder Zeit in beliebiger Menge abgelassen werden. Die Flasche ist, wie man erkennt, offen, das heisst, der Luft zugänglich, aber diese gelangt nur kohlensäurefrei in die Flaschen, indem das erwähnte Gemenge die Kohlensäure zurückhält. Selbst wenn man den Heber nicht anwendet, ist der Verschluss der Flasche durch eine solche Röhre zweckmässig.

Soll oder muss die Lauge concentrirt werden, so bringt man sie aus den Klärflaschen in einen völlig blanken, am besten polirten, gusseisernen Kessel und kocht sie in diesem bei lebhaftem Feuer ein. Der Kessel wird mit der Lauge zu zwei Drittheilen angefüllt, um das Ueberkochen zu verhüten; fasst er nicht die ganze Menge der Lauge, so kommt die verdünnte Lauge zuerst in denselben, und nach und nach giesst man dann von der concentrirten hinzu. Die Lauge muss unausgesetzt lebhaft sieden, damit der entweichende Wasserdampf den Zutritt der (kohlensäurehaltigen) atmosphärischen Luft fern halte. Steht der Kessel über einer Feuerung, aus welcher die bei dem Verbrennen des Brennmaterials gebildete Kohlensäure neben dem Kessel entweicht, so befindet sich die Lauge in einer kohlensäurereichen Atmosphäre; es ist deshalb zweckmässig, eine Feuerung mit einem Abzugsrohre für die Feuerluft zu benutzen. Am sichersten verhindert man den Zutritt der Kohlensäure dadurch, dass man den Kessel mit einem Deckel bedeckt, in dessen Mitte sich eine Oeffnung oder ein kleines offenes Rohr zum Entweichen des Dampfes befindet. Der Deckel muss vollkommen blank, völlig oxydfrei sein.

Hat die Lauge die erforderliche Concentration erreicht, so lässt man sie in dem gut bedeckten Kessel etwas abkühlen, dann zieht man sie, mittelst des Hebers, von dem Bodensatze auf Flaschen, in denen sich die etwa noch vorhandenen trübenden Theile bald absetzen, wonach die Entfernung des Kalks auf oben angegebene Weise bewerkstelligt wird, wenn sich derselbe nicht schon während des Eindampfens abgeschieden haben sollte.

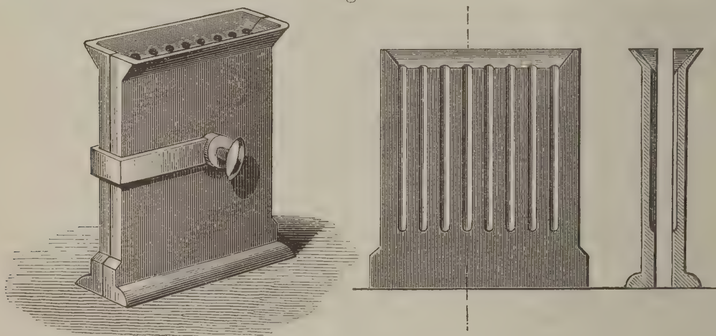
In diesem eisernen Kessel kann die Lauge bis zu dem specifischen Gewichte 1·16 verdampft werden, ohne dass sie sich färbt. Ein Hundertgrammglas fasst dann 116 g der Lauge. Dampft man sie weiter darin ein, so veranlasst das Kali Oxydation des Eisens. Diese Oxydation erfolgt mehr oder weniger leicht, je nach der Beschaffenheit des Gefässes; sehr leicht bei Anwendung eines Kessels aus Schmiedeeisen, der deshalb nicht anzuwenden ist. Die Lauge wird bräunlich, nach längerer Zeit lagert sich Eisenhydroxyd daraus ab, und ist sie nicht völlig frei von organischen Stoffen, so bleibt eine Eisenverbindung gelöst. Für die meisten Anwendungen reicht die angegebene Concentration völlig aus, und es ist deshalb, wie Mohr sehr richtig bemerkt, nicht zu billigen, dass die Pharmacopoeen von der officinellen Kalilauge das specifische Gewicht 1·33 verlangen, bei welchem ein Dreiunzenglas 4 Unzen der Lauge fasst. Eine solche Concentration kann nicht wohl in einem eisernen Kessel gegeben werden, sie erfordert ein silbernes Gefäss. Es braucht wohl kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass die concentrirte Lauge stärker als die verdünnte das Glas angreift, dass man daher bei der Aufbewahrung

derselben um so mehr nöthig hat, die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln in Anwendung zu bringen.

Aus der concentrirten und durch Absetzenlassen in Flaschen vollkommen geklärten Lauge können nun, durch weiteres Verdampfen, das trockne und das geschmolzene Aetzkali dargestellt werden. Man bringt die klare Lauge in eine silberne Schale und verkocht sie bei lebhaftem Feuer. Wird das Verkochen so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem kalten Metalle vollkommen erhärtet, und wird die Flüssigkeit dann auf reines Blech ausgegossen, oder bei allmälig vermindertem Feuer mit einem silbernen Spatel bis zum Erstarren umgerührt, so erhält man das trockne Aetzkali, das *Kali causticum siccum*, in jenem Falle als eine weisse krystallinische Masse, in diesem als ein grobes körniges Pulver. Wird das Eindampfen so weit fortgesetzt, bis der Inhalt der Schale, in einer der Glühhitze nahen Temperatur, ruhig wie Oel fliesst, und giesst man dann auf ein Blech aus, so resultirt das geschmolzene Aetzkali, das *Kali causticum fusum*. Sowohl dieses als jenes müssen sogleich in völlig trockne und erwärmte, gut zu verschliessende Gläser gebracht werden, da sie mit grosser Begierde Feuchtigkeit und Kohlensäure anziehen.

Sehr gewöhnlich gibt man dem geschmolzenen Aetzkali, durch Eingiessen in eine gusseiserne oder versilberte messingene Form, eine sogenannte Lapisform, wie sie Figur 16 zeigt, die Gestalt federkielstarker

Fig. 16.



Cylinder, theils weil es in dieser Gestalt im Allgemeinen bequem zu handhaben ist, theils weil es in derselben von den Wundärzten als Aetzmittel angewandt wird (*Lapis causticus Chirurgorum*).

Das geschmolzene Aetzkali ist eine weisse, etwas krystallinische durchscheinende Masse vom specifischen Gewichte 2·1 nach Dalton, 2·044 nach Filhol. Wurde bei seiner Darstellung das Schmelzen nicht zu früh unterbrochen, so ist es das Hydroxyd, KOH (Kalihydrat), welches bei fortgesetztem Erhitzen kein Wasser entlässt, sondern unverändert verdampft. Der Dampf zerfällt nach Deville[1]) bei Weissgluth in Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff und hierauf beruht die Darstellung des Kaliums mit Hülfe von Eisen, indem letzteres sich mit dem Sauerstoff verbindet. Die Bildungswärme des Aetzkalis beträgt nach Thomson

[1]) Compt. rend. **45**, 857; Ann. Chem. Pharm. **105**, 386.

104 000 Wärmeeinheiten pro Molecül, die Lösungswärme desselben 12 460 Wärmeeinheiten. Es wird also bei seiner Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmemenge entwickelt. Das im Handel vorkommende Aetzkali enthält meistens mehr Wasser; in zwei, im Aeussern sehr schönen Präparaten wurden noch resp. 17 und 20 Proc. Wasser gefunden, betrug der Gehalt an Hydroxyd nur resp. 80 und 76 Proc. (Bosse, Beyer). Kraut fand in harten Stangen 91·4 Proc. Kaliumhydroxyd, 8½ Proc. Wasser.

Mit kohlensaurem Kalium lässt sich das Aetzkali nicht zusammenschmelzen, das schmelzende Aetzkali löst kohlensaures Kalium nicht auf. Wenn daher auch die Lauge, welche zur Darstellung des Aetzkalis benutzt wird, etwas kohlensaures Kalium enthält, oder wenn während der Darstellung etwas Kohlensäure angezogen wird, so resultirt doch ein kohlensäurefreies Präparat, weil sich das kohlensaure Kalium theils fest an die Wand des Kessels oder der Schale ansetzt, theils obenauf kommt und mit einem silbernen Schaumlöffel abgenommen werden kann. Aber das Chlorkalium, welches die Lauge enthält, wenn sie aus gereinigter Pottasche bereitet wurde, bleibt in dem Präparate, wenigstens zum Theil. In den zuerst erwähnten zwei Sorten Aetzkali betrug der Gehalt an Chlorkalium 2 Proc., in einer anderen Sorte wurden sogar 4 Proc. Chlorkalium gefunden.

Thierische Stoffe werden von dem geschmolzenen Aetzkali zerstört, daher seine Benutzung als Aetzmittel. In feuchter Luft zerfliesst es sehr schnell; es löst sich schon in der Hälfte seines Gewichts Wasser auf und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, was anzeigt, dass noch Wasser chemisch gebunden wird. Vermischt man es in Pulverform mit einer kleinen Menge Wasser, so entsteht eine Verbindung, welche 1½ Mol. Wasser enthält, und setzt man eine concentrirte wässerige Lösung desselben einer niederen Temperatur aus, so bilden sich vierseitige Tafeln und Octaëder, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten: $KOH + 2H_2O$ (Walter). Diese lösen sich unter Bindung von Wärme, unter Erkältung in Wasser. Ueber Schwefelsäure im Vacuum verwittern die Krystalle zu einer undurchsichtigen Masse, indem 1 Mol. H_2O entweicht (Schöne[2]). Das *Kali causticum siccum*, das trockne Aetzkali (siehe oben), ist Kaliumhydroxyd mit einer unbestimmten Menge Krystallwasser.

Die wässerige Lösung des Kaliumhydroxyds ist die Kalilauge. Die folgende Tabelle von Dalton zeigt den Gehalt der Lösung bei den verschiedenen specifischen Gewichten[1]):

Specifisches Gewicht	Procente Kali	Specifisches Gewicht	Procente Kali
1·68	51·2	1·32	26·3
1·60	47·7	1·28	23·4
1·52	42·9	1·23	19·5
1·47	39·9	1·19	16·2
1·44	46·8	1·15	13·0
1·42	34·4	1·11	9·5
1·39	32·4	1·06	4·7
1·36	29·4		

[1]) Nur wenig abweichende Resultate sind von G. Mehrens in Otto's Laboratorium erhalten worden. — [2]) Pogg. Ann. **131**, 147.

Die Tabelle bezieht sich nur auf die reine Lösung; in der gewöhnlichen unreinen Kalilauge muss der Gehalt durch das alkalimetrische Verfahren ermittelt werden (siehe bei Pottasche).

Gerlach[1]) berechnet aus den Versuchen von Tünnermann[2]) und Schiff[3]) folgende Tabelle (für die Temperatur 15⁰):

Procent-gehalt der Lösung	Specif. Gewicht bei dem betreffenden Procentgehalt		Procent-gehalt der Lösung	Specif. Gewicht bei dem betreffenden Procentgehalt	
	an K_2O	an KOH		an K_2O	an KOH
1	1·010	1·009	31	1·370	1·300
2	1·020	1·017	32	1·385	1·311
3	1·030	1·025	33	1·403	1·324
4	1·039	1·033	34	1·418	1·336
5	1·048	1·041	35	1·431	1·349
6	1·058	1·049	36	1·455	1·361
7	1·068	1·058	37	1·460	1·374
8	1·078	1·065	38	1·475	1·387
9	1·089	1·074	39	1·490	1·400
10	1·099	1·083	40	1·504	1·411
11	1·110	1·092	41	1·522	1·425
12	1·121	1·110	42	1·539	1·438
13	1·132	1·111	43	1·564	1·450
14	1·143	1·119	44	1·570	1·462
15	1·154	1·128	45	1·584	1·472
16	1·166	1·137	46	1·600	1·488
17	1·178	1·146	47	1·615	1·499
18	1·190	1·155	48	1·630	1·511
19	1·202	1·166	49	1·645	1·527
20	1·215	1·177	50	1·660	1·539
21	1·230	1·188	51	1·676	1·552
22	1·242	1·198	52	1·690	1·565
23	1·256	1·209	53	1·705	1·578
24	1·270	1·220	54	1·720	1·590
25	1·285	1·230	55	1·733	1·604
26	1·300	1·241	56	1·746	1·618
27	1·312	1·252	57	1·762	1·630
28	1·326	1·264	58	1·780	1·641
29	1·340	1·278	59	1·795	1·655
30	1·355	1·288	60	1·810	1·667

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 8, 279. — [2]) N. Tr. 18, 2, 5. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 107, 300.

Der Gefrierpunkt der Lösungen von Kaliumhydroxyd sinkt nach Rüdorff[1]) proportional dem Gehalte an dem Hydroxyd $KOH + 4H_2O$, und zwar für je 1 g desselben auf 100 g Wasser um 0·394°. Der Siedepunkt der Kalilösungen liegt nach Dalton für:

39·9	Proc. K_2O	bei	129·5°
36·8	„ „	„	123·9
34·4	„ „	„	118·3
32·4	„ „	„	115·5
29·4	„ „	„	112·2
26·3	„ „	„	109·4
23·4	„ „	„	106·6
19·5	„ „	„	104·4
16·2	„ „	„	103·3
13·0	„ „	„	101·7
9·5	„ „	„	101·1
4·7	„ „	„	100·5

Beim Vermischen von concentrirter Kalilauge mit Wasser tritt Verdichtung ein, und zwar verdichtet sich 1 Vol. Kalilauge von 22° B. beim Vermischen mit 1 Vol. Wasser um 4·5 Proc. vom Volum des letzteren[2]). Nach Frankenheim[3]) beträgt das Volum einer Kalilauge von 1·2738 specifischem Gewicht bei 0° zwischen 13 und 100° $V = 1 + 0{\cdot}000415\,t + 0{\cdot}000000577\,t^2$.

Die Haut und andere thierische Substanzen, namentlich Wolle, werden von Kalilauge gelöst; sie wirkt höchst ätzend und besitzt einen ausnehmend scharfen Geschmack. Die Eigenschaften, welche man alkalische nennt, zeigt sie in hohem Grade. Sie neutralisirt die Säuren, stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her und führt die blaue Farbe eines Kohlaufgusses in eine grüne über, aber in kurzer Zeit zerstört sie alle diese Pflanzenfarben. Mit Fetten und Oelen bildet sie Seifen, welche sich in Wasser lösen; dies ist die Ursache, dass sie sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlen lässt. Sie zieht mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an, und muss deshalb in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Sie besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, welcher für alle ätzenden Alkalien charakteristisch ist, und welcher von der Wirkung derselben auf organische Stoffe herrührt, die aus der Atmosphäre oder anderen Quellen zu denselben gelangen. Vollkommen rein ist sie ungefärbt, so wenn sie durch Auflösen des geschmolzenen Aetzkalis dargestellt wurde; durch Eindampfen erhalten, ist sie meistens von organischen Stoffen etwas gelblich gefärbt.

Auch von Weingeist wird das Aetzkali leicht gelöst; die Lösung ist unter dem Namen *Tinctura kalina* officinell; sie färbt sich allmälig braun durch Zusetzung des Alkohols. Man benutzt die Leichtlöslichkeit des Aetzkalis in Weingeist zur Darstellung eines reinen Präparats aus einem unreinen. Man übergiesst das zerkleinerte unreine Aetzkali in einer Flasche mit starkem Weingeist und lässt es damit, unter häufigem Umschütteln, einige Zeit stehen. Das Kalihydrat löst sich, die fremden Salze,

---

[1]) Pogg. Ann. **114**, 77; **116**, 55. — [2]) Ann. chim. phys. **50**, 305. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1847 u. 1848, 69.

so das kohlensaure Kalium, das schwefelsaure Kalium und der grösste Theil des Chlorkaliums bleiben ungelöst, und lagern sich theils krystallinisch, theils in syrupdicker wässeriger Lösung ab, indem namentlich das kohlensaure Kalium dem Weingeiste Wasser entzieht. Man giesst die alkoholische Lösung des Kaliumhydroxyds von dem Bodensatze ab und verdampft sie in einem Silberkessel, nachdem man, bei grösseren Quantitäten, zuvor einen Theil des Alkohols abdestillirt hat. Die Lösung färbt sich beim Verdampfen braun, durch Zersetzung des Alkohols aber, wenn das zurückbleibende Kaliumhydroxyd zum Schmelzen kommt, findet Entfärbung statt, indem die organische Substanz völlig zerstört und eine geringe Menge kohlensauren Kaliums gebildet wird. Das so gereinigte Aetzkali wird von den Franzosen *potasse à l'alkool* genannt. Es ist ohne Frage besser, sich ein reines Präparat aus reinem kohlensaurem Kalium darzustellen, als die umständliche und kostspielige Reinigung mit Weingeist auszuführen. — Verdünnt man die alkoholische Lösung des Kaliumhydroxyds mit Wasser und dampft man den Alkohol weg, so erhält man eine Kalilauge, welche beim Eindampfen ein reines Aetzkali liefert (Fresenius).

Wöhler[1]) hat empfohlen, für manche Zwecke die Kalilauge aus Kali darzustellen, das durch Glühen von Salpeter mit Kupfer bereitet ist (S. 71). Es kann so eine sehr reine Lauge erhalten werden, da sich der Salpeter durch Krystallisation vollständig von fremden Salzen befreien lässt. Man bringt den zerriebenen Salpeter und in kleine Stücken zerschnittenes dünnes Kupferblech in abwechselnden, dünnen Schichten in einen eisernen, besser kupfernen Tiegel, und setzt diesen, bedeckt, etwa $^1/_2$ Stunde lang, mässiger Rothglühhitze aus. Auf 1 Thl. Salpeter sind 2 bis 3 Thle. Kupfer zu nehmen. Nach dem Erkalten wird die Masse im Tiegel mit Wasser behandelt, wobei starke Erhitzung stattfindet, die Lauge in einen hohen Cylinder gegossen und dieser, bedeckt, hingestellt, bis vollständige Klärung erfolgt ist. Mittelst eines Hebers zieht man die klare Lauge von dem Kupferoxyd und Kupferoxydul ab. Sie enthält keine Spur von Kupfer. Das Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxydul kann bei einer neuen Bereitung von Lauge nochmals benutzt werden, man nimmt dann 1 Thl. Salpeter, 1 Thl. Kupfer, 1 Thl. des Oxydgemenges.

Gibt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Kalium eine Lösung von Baryumhydroxyd, so fällt schwefelsaures Baryum nieder und die Flüssigkeit enthält Kaliumhydroxyd ($K_2SO_4 + BaH_2O_2 = BaSO_4 + 2KOH$). Auch diese Zersetzung kann zur Darstellung von Kalilauge und von Aetzkali benutzt werden. Man setzt zu einer siedenden Lösung von Baryumhydroxyd zerriebenes schwefelsaures Kalium, bis etwas Kaliumsulfat im Ueberschuss vorhanden ist, das dann durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt wird. Beim Verdampfen der klar abgegossenen Lauge scheidet sich etwa noch vorhandenes Baryumhydroxyd durch Kohlensäureanziehung als kohlensaures Baryum aus[2]).

Für technische Verwendungen bereitet man sich zuweilen (früher öfter) die Kalilauge aus Holzasche, namentlich Buchenholzasche, und Kalk aus einem sogenannten Aescher. Die Holzasche enthält durchschnittlich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 373. — [2]) Schubert, J. pr. Chem. 26, 117.

etwa 12 Proc. kohlensaures Kalium. Sie wird gesiebt, auf einem Fussboden aus Steinplatten angefeuchtet und zu einem Haufen geformt, in welchem man oben eine Vertiefung macht. In diese Vertiefung bringt man den gebrannten Kalk, ungefähr 10 Proc. vom Gewichte der Asche, besprengt denselben mit Wasser und deckt ihn mit Asche dicht zu. Hat sich der Kalk auf diese Weise zu staubigem Hydroxyde gelöscht, so mengt man dasselbe durch Umschaufeln recht innig mit der feuchten Asche und drückt das Gemenge mässig fest in das sogenannte Aescherfass. Es ist dies ein stehendes, weites Fass, in welchem sich, einige Zoll über dem Boden, auf einem Holzkreuze liegend, ein zweiter durchlöcherter Boden, der Seihboden, befindet, der mit grober Leinwand und Stroh bedeckt ist. An der Wand des Fasses geht eine Röhre herab, die in einer weiteren Oeffnung des Seihbodens steckt; sie dient zum Entweichen der Luft. Man übergiesst dann den Aescher mit soviel weichem Wasser, dass dasselbe einige Zoll hoch darüber steht und öffnet nach ungefähr 24 Stunden, während welcher Zeit die Zersetzung des kohlensauren Kaliums durch den Kalk erfolgt ist, den Hahn, worauf die Lauge (Aescherlauge, Seifensiederlauge) abläuft. Durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser gewinnt man noch schwächere Laugen, von denen die schwächsten anstatt Wasser auf neue Aescher gegossen werden. Die Lauge ist von den unvollständig verkohlten Holztheilen, welche sich immer zwischen der Asche finden, dunkel gefärbt, und sie enthält neben Aetzkali auch lösliche Salze der Asche, namentlich Chlorkalium und schwefelsaures Kalium.

Kommen in der Asche kohlensaures Natrium und Chlornatrium vor, so enthält die Lauge auch Aetznatron und Chlornatrium.

Wo Steinkohlen, Braunkohlen und Torf das Holz als Heizmaterial verdrängt haben, wie bei uns, ist reine Holzasche ein so seltener Artikel geworden, dass sie nicht entfernt mehr so allgemein wie früher zur Bereitung der Aetzlauge dienen kann [1]). Es tritt deshalb hier in den meisten Fällen an die Stelle der Kalilauge die Natronlauge, welche in Folge des Aufschwungs der Sodafabrikation jetzt viel billiger zu stehen kommt als früher. Kann Natronlauge die Kalilauge nicht ersetzen, so muss man in der Regel für die Bereitung der letzteren zur Pottasche greifen, welche aus den löslichen Salzen der Holzasche besteht, und welche theils aus dieser in den Ländern bereitet wird, wo das Holz nicht besser verwerthet werden kann, theils aus anderen Kaliumsalzen gewonnen wird.

Das Verfahren zur Darstellung der Aetzlauge aus Pottasche ist im Wesentlichen ganz gleich dem Verfahren zur Bereitung der Lauge aus reinem kohlensauren Kalium, und es wurde schon oben angedeutet, dass man sich auch für andere, als technische Zwecke, die Lauge aus einem Pottaschenauszuge bereite. Man löst die Pottasche in hölzernen Gefässen in 8 bis 10 Theilen heissem Wasser, rührt in die Lösung frisch bereiteten, noch heissen Kalkbrei und lässt die Masse, unter bisweiligem Umrühren,

[1]) Die Asche von Torf, Braunkohlen und Steinkohlen liefert keine Lauge, weil sie kein kohlensaures Kalium enthält. Diese fossilen Brennmaterialien entstanden unter Wasser, bei ihrer Entstehung wurden die löslichen Salze der Pflanzen, also namentlich die Alkalisalze, ausgewaschen. Eine Beimischung von Torfasche, Braunkohlenasche und Steinkohlenasche macht auch die Holzasche unbrauchbar für die Darstellung von Lauge, weil der Gehalt an Gyps (schwefelsaurem Calcium) Veranlassung gibt zur Entstehung von schwefelsaurem Kalium aus dem kohlensauren (siehe Pottasche).

einige Zeit stehen, damit die Zersetzung des kohlensauren Kaliums erfolge. Ist ein Dampfkessel vorhanden, so geschieht das Erhitzen des Wassers durch Dampf, und dann lässt man auch nach dem Eintragen des Kalkbreies noch Dampf einströmen, um die Zersetzung zu fördern. Nachdem sich das kohlensaure Calcium abgelagert hat, zieht man die Aetzlauge ab. Durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser auf den Bodensatz gewinnt man noch schwächere Laugen. Die aus Pottasche bereitete Aetzlauge gleicht insofern der aus Holzasche bereiteten Lauge, als sie, neben Aetzkali, stets auch Chlorkalium und schwefelsaures Kalium enthält, aber sie ist frei von färbenden organischen Substanzen. Bei der Bereitung der Aescherlauge von Holzasche kann oft zweckmässig zugleich etwas Pottasche angewandt werden, um stärkere Lauge zu erhalten. Man löst dann die Pottasche in dem zum Eintränken des Aeschers bestimmten Wasser. Auf jedes Pfund Pottasche muss der Aescher ein halbes Pfund Kalk mehr erhalten. Zuviel Pottasche darf nicht genommen werden, weil sonst die Zersetzung des kohlensauren Kaliums durch den Kalk nicht vollständig erfolgt.

In der aus Pottasche, überhaupt aus nicht reinem kohlensauren Kalium und aus Holzasche bereiteten Aetzkalilauge, welche Chlorkalium, schwefelsaures Kalium u. s. w. enthält, kann wegen ihres Gehalts an dem letzteren Salze, der Gehalt an Kali nicht durch das specifische Gewicht erkannt werden; man muss den Gehalt durch das alkalimetrische Verfahren ermitteln, das ist durch Neutralisation mit einer alkalimetrischen Flüssigkeit. Als solche dient meistens, entweder die Normaloxalsäure, eine Lösung von Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, welche 63 g krystallisirter Oxalsäure (1 Aequivalent, in Grammen) im Liter (1000 ccm) enthält, oder die Normalschwefelsäure, welche 1 Aeq. Schwefelsäure im Liter enthält. Nimmt man von der Lauge 4·713 g zur Prüfung, so zeigen die verbrauchten Cubikcentimeter der Normalsäure Procente an Kali (K_2O) an; 4·713 g sind nämlich $^1/_{10}$ Aeq. Kali und 1 ccm Normalsäure entspricht 0·04713 g Kali. Man wägt 47·13 g Lauge oder die Hälfte davon, also 23·56 g ab, verdünnt sie bis resp. 1000 oder 500 ccm, pipettirt davon zur Prüfung 100 ccm, färbt diese mit einigen Tropfen Lackmustinctur und lässt aus der Mohr'schen Maassröhre von der Normalsäure nach und nach einfliessen, bis eben Röthung eintritt. Sind dazu 15 ccm erforderlich, so enthält die Lauge 15 Proc. Kali. Kennt man das specifische Gewicht der Lauge, so kann man auch ohne Weiteres 10, 20.... ccm derselben mit der Pipette nehmen, diese, wenn nöthig verdünnt, mit der Normalsäure prüfen und durch Rechnung den Procentgehalt finden. Das specifische Gewicht multiplicirt mit der Zahl der Cubikcentimeter ergibt das Gewicht der angewandten Lauge in Grammen und jeder Cubikcentimeter Normalsäure zeigt, wie oben gesagt, 0·04713 g Kali an. Enthält die Lauge etwas kohlensaures Kalium, so muss man erwärmen, um die Kohlensäure zu verjagen. Es ist dann am besten, einige Cubikcentimeter Säure im Ueberschusse einfliessen zu lassen, zu erwärmen und den Ueberschuss der Säure durch alkalische Normalflüssigkeit, z. B. durch Normalkalilösung (siehe unten), zurückzutitriren.

Es ist schon oben gesagt worden, dass die Kalilauge in der Technik jetzt vielfach durch Natronlauge vertreten werde. Es geschieht dies in allen Fällen, wo man einer Alkalilauge bedarf und es gleichgültig ist, ob man Natronlauge oder Kalilauge anwendet. Während nämlich in früheren Zeiten die kalihaltigen Materialien für die Bereitung der Kalilauge billiger

waren als die natronhaltigen Materialien für die Bereitung der Natronlauge, sind jetzt, im Gegentheil, die letzteren weit niedriger im Preise als die ersteren, namentlich wenn man berücksichtigt, dass das Atomgewicht des Natrons kleiner ist, als das des Kalis. Auch in den Laboratorien ist in den angegebenen Fällen die Kalilauge von der Natronlauge verdrängt worden, und hier besonders mit aus dem Grunde, weil reine Kalilauge weit theurer kommt, als reine Natronlauge.

Die Lauge aus Holzasche oder Pottasche bereitet, dient zur Fabrikation der Seife, erleidet Anwendung zum Büken (Beuchen) der leinenen und baumwollenen Gespinnste und Zeuge, namentlich in den Bleichereien und Färbereien. Sie wird jetzt meistens für diese Zwecke durch Natronlauge ersetzt. Die Benutzung zum Büken gründet sich auf das kräftige Auflösungsvermögen der Laugen für Fette und andere organische Stoffe, namentlich Proteinstoffe; die Laugen sind das kräftigste Reinigungsmittel und Entfettungsmittel. — Von der Auflöslichkeit der thierischen Faser, der Wolle und Seide, und der Unlöslichkeit der Pflanzenfaser, der Baumwolle und des Leinens in der Lauge, lässt sich Gebrauch machen, um eine Beimengung von Baumwolle in wollenen Waaren zu erkennen. Kocht man nämlich Zeuge, z. B. Flanell und dergleichen, welche ganz aus Wolle bestehen, mit Kalilauge oder Natronlauge, so lösen sie sich vollständig, während bei halbwollenen Zeugen die Baumwollenfäden ungelöst zurückbleiben. — Der Chemiker benutzt concentrirte Kalilauge und festes Aetzkali für mannigfache Zwecke, wo die Wirkung einer kräftigen Base erforderlich ist, auch zur Absorption von Kohlensäure bei Gasanalysen und der Elementaranalyse organischer Substanzen.

Reine Kalilauge, welche genau die Concentration hat, dass sie im Liter 1 Aeq. Kali, in Grammen ausgedrückt, enthält, dient als acidimetrische Flüssigkeit und wird Normalkalilösung genannt. Zur Darstellung derselben bereitet man sich Normaloxalsäurelösung, nämlich eine Lösung, welche im Liter 63 Gramme krystallisirte Oxalsäure enthält. Von dieser nimmt man mit der Pipette 10, 20, 30 . . . ccm, färbt sie mit etwas Lackmustinctur roth und lässt nun aus der Maassröhre von einer reinen Kalilauge einfliessen, bis zur genauen Neutralisation, d. h. bis die Farbe in Blau übergeht. Angenommen, es seien bei Anwendung von 20 ccm Normalsäure 15 ccm der Lauge verbraucht worden, so müssen 15 Vol. derselben bis zu 20 Vol. mit Wasser verdünnt werden, denn sie muss genau die Stärke erhalten, dass gleiche Volumina Lauge und Säure sich genau neutralisiren. Hat man die Verdünnung in einem passenden getheilten Gefässe vorgenommen, so macht man eine Probe mit etwa 50 ccm Säure und Lauge, und zeigt sich dabei die letztere noch zu stark oder ist sie zu schwach geworden, so stellt man sie durch Zugeben von Wasser oder concentrirter Lauge und wiederholt dies, bis sie den völlig richtigen Gehalt zeigt. 100 ccm der Normalkalilösung neutralisiren dann genau $^1/_{10}$ Aeq. einer Säure, in Grammen ausgedrückt, und wendet man daher diese Gewichtsmenge einer Säure zur Prüfung mit der Kalilösung an, so entspricht jeder zur Neutralisation verbrauchte Cubikcentimeter der Lösung 1 Procent Säure.

Der Grad der Reinheit, welchen die Aetzkalilauge und das Aetzkali besitzen müssen, ist natürlich durch den Zweck bedingt, für welchen sie gebraucht werden sollen. In den chemischen Laboratorien müssen sie für

manche Verwendungen sehr rein, namentlich frei von Kieselsäure sein, was man daran erkennt, dass nach Uebersättigen mit Salzsäure und Eindampfen zur Trockne eine Salzmasse zurückbleibt, welche von Wasser vollständig aufgelöst wird. War Kieselsäure vorhanden, so bleibt dieselbe in Gestalt grauweisser Flocken ungelöst. — Die officinelle Kalilauge, welche in drei Theilen 1 Thl. KOH enthalten und ein specifisches Gewicht von 1·330 bis 1·334 haben soll, darf, in Säure gegossen, nur geringes Aufbrausen bewirken, von organischen Substanzen nicht stark gefärbt sein und beim langsamen Neutralisiren mit einer Säure weder sogleich, noch auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine irgend bedeutende Menge von Kieselsäure ausscheiden. Sie enthält immer geringe Mengen von schwefelsaurem Kalium, etwas Chlorkalium und Spuren von Eisen und Kupfer. — Das *Kali causticum fusum* der Apotheken muss auf dem Bruche krystallinisch durchscheinend sein, darf keine weisse Rinde von kohlensaurem Kalium haben. Es muss sich in Wasser vollständig auflösen, und die Lösung darf beim Neutralisiren mit einer Säure weder sogleich, noch auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit viel Kieselsäure fallen lassen. Scheidet sich viel Kieselsäure aus, so ist das Präparat in irdenen Tiegeln, nicht in Silbertiegeln geschmolzen. Eine Verfälschung mit geschmolzenem Salpeter wird durch die Reagentien auf Salpetersäure (Indigolösung) leicht erkannt. — Das *Kali causticum siccum* muss sich im Allgemeinen wie das *Kali causticum fusum* verhalten.

Das Kali ist die stärkste aller Basen; es scheidet Kalk, Magnesia, die Erden und Erzmetalloxyde aus den Lösungen ihrer Salze ab. Nur die starken Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, sind im Stande, seine alkalische Reaction völlig zu vernichten, geben damit völlig neutral reagirende Salze; die neutralen Salze der schwächeren Säuren reagiren alkalisch, so kohlensaures, borsaures, phosphorsaures, kieselsaures Kalium.

Die Kaliumsalze werden an dem folgenden Verhalten erkannt.

Eine concentrirte Lösung von Weinsäure oder besser von zweifachweinsaurem Natrium erzeugt in Lösungen, welche mindestens 1 Proc. eines Kaliumsalzes enthalten, einen Niederschlag von zweifach weinsaurem Kalium (Weinstein). Der Niederschlag ist krystallinisch und erscheint nicht sogleich; er fällt schneller nieder, wenn man die Flüssigkeit stark umrührt, und setzt sich dann zuerst an die Stellen, wo man die Glaswand mit dem Glasstabe gerieben hat. Auch Weingeist befördert die Ausscheidung.

Eine Lösung von Ueberchlorsäure bringt in nicht zu verdünnten Lösungen der Kaliumsalze einen weissen krystallinischen Niederschlag von überchlorsaurem Kalium hervor.

Kieselflusssäure erzeugt in den Lösungen einen durchscheinenden irisirenden Niederschlag von Kieselfluorkalium. Der Niederschlag ist im ersten Augenblicke kaum wahrnehmbar, senkt sich aber bald zu Boden und ist dann leicht zu erkennen.

Eine Lösung von Platinchlorid fällt aus den Lösungen einen gelben körnigen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid: K_2PtCl_6. Die Verbindung zeigt sich unter dem Mikroskope als aus Octaëdern bestehend; scheidet sie sich aus verdünnten Lösungen, oder beim Verdampfen der Lösungen, langsam aus, so ist die Form sehr deutlich. In den Lösungen der Ammoniumsalze entsteht durch Platinchlorid ein ganz ähnlicher Nieder-

schlag von Ammonium-Platinchlorid: $(NH_4)_2 PtCl_6$. Um daher mittelst Platinchlorid mit Sicherheit auf Kali prüfen zu können, muss das zu prüfende Salz geglüht sein, wodurch Ammoniumsalze verflüchtigt oder zersetzt werden. In einem geglühten Salze kann kein Ammoniumsalz enthalten sein. Uebrigens hinterlässt das Ammonium-Platinchlorid beim Glühen metallisches Platin (Platinschwamm), während Kalium-Platinchlorid ein Gemisch von Platin und Chlorkalium hinterlässt, aus welchem Wasser das Chlorkalium auflöst.

Die Eigenschaft, die Spiritusflamme, die Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners und die Löthrohrflamme mehr oder weniger deutlich violett zu färben, theilen die Kaliumsalze mit den Salzen des Caesiums und Rubidiums. Die Färbung wird durch geringe Mengen von Natriumsalzen verdeckt; sie wird sichtbar, wenn man die Flamme durch ein von Kobaltoxydul tief blau gefärbtes Glas sieht; das gelbe Licht der Natriumflamme geht nicht durch das Glas. Von Caesium- und Rubidium-Salzen unterscheidet man die Salze des Kaliums durch die Spectralanalyse (Seite 67 u. f.).

Kaliumsuperoxyd.

Formel: K_2O_4. — Moleculargewicht = 142·26. — In 100: K = 55·02, O = 44·98.

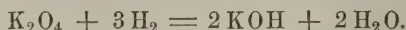
Gay-Lussac und Thénard beobachteten zuerst, dass sich Kalium bei mässigem Erhitzen in einem Strome Luft oder Stickoxydul, Stickoxyd, Sauerstoffgas, unter Feuererscheinung in ein gelbes Superoxyd verwandelt, welches in höherer Temperatur zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten krystallinisch und gelb erstarrt. Auch beim Erhitzen des Kaliums mit Salpeter oder einigen Metalloxyden, ferner beim Glühen des Salpeters für sich in unreinem Zustande entstand die Verbindung. Sie gaben derselben die Formel K_2O_3. V. Harcourt[1]), der das Superoxyd später ausführlich untersuchte, stellte für dasselbe die Formel K_2O_4 fest. Er erhielt die Verbindung, indem er reines Kalium in einem mit trocknem Stickgase gefüllten Ballon von schwer schmelzbarem Glase zum Schmelzen erhitzte und den Stickstoff durch langsam zugeleitete Luft verdrängte. Die Oberfläche des Metalls färbt sich dabei dunkelblau, wird uneben und beginnt unter Auftreten von weissem Rauch zu glimmen; dann bilden sich unter stetiger Absorption von Sauerstoff mattweisse Auswüchse, bis nach 2 bis 3 Stunden alles Metall verschwunden und in ein gelbes amorphes Pulver verwandelt ist, welches zur völligen Oxydation noch im Sauerstoffstrome erhitzt wird. Die Zusammensetzung ergab sich aus der Gewichtsaufnahme des Kaliums, aus der Kaliumbestimmung und der Bestimmung der Zersetzungsproducte durch Wasser.

Das Kaliumsuperoxyd ist ein amorphes Pulver von der Farbe des chromsauren Bleis, erweicht bei 280° und schmilzt bei Rothgluth zur schwarzen durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten in Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen zur Weissgluth zerfällt es in Kali und Sauerstoff und zwar entwickelt 1 Mol. 2 Atome des letzteren, wenn man im

---

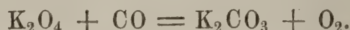
[1]) Chem. Soc. Qu. J. 15, 276.

Silberschälchen erhitzt, unter gleichzeitiger Bildung von Silberoxyd. An feuchter Luft zerfliesst es unter Sauerstoffentwickelung rasch, in Wasser löst es sich unter Aufbrausen und Erhitzen, indem eine Lösung von Kaliumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Im Wasserstoffstrome erhitzt entsteht ohne Feuererscheinung Wasser und Kaliumhydroxyd:



$$K_2O_4 + 3H_2 = 2KOH + 2H_2O.$$

Oxydirbare Körper wie Phosphor, Schwefel, Kohle werden dadurch leicht in die höchste Oxydationsstufe übergeführt. Erwärmt man es in Kohlenoxydgas, so entsteht unter Sauerstoffentwickelung kohlensaures Kalium:

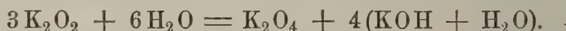


$$K_2O_4 + CO = K_2CO_3 + O_2.$$

Auf Stickoxydulgas übt das Superoxyd keine Wirkung aus, in Stickoxydgas entstehen daraus salpetrigsaures und salpetersaures Kalium und es treten salpetrige Dämpfe auf. Ammoniak bildet ohne Feuererscheinung Kaliumhydroxyd und Stickgas. Auch eine Reihe von Metallen, wie Kalium, Zink, Blei, Eisen, Silber, werden dadurch oxydirt.

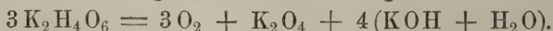
Nach Harcourt existirt auch ein Superoxyd K_2O_2, das sich als weisse Masse bei Oxydation des Kaliums vorübergehend bildet, und nach Lupton [1]) entstehen bei der Einwirkung von Luft auf etwa 65° warmes Kalium Gemische von Kaliumoxyd, K_2O, und von K_2O_2, welche die Formeln $K_8O_5(3K_2O + K_2O_2)$, $K_4O_3(K_2O + K_2O_2)$, $K_6O_4(2K_2O + K_2O_2)$ besassen. Das blaue Oxyd, welches sich auf der frischen Schnittfläche des Kaliums an der Luft bildet, ist wahrscheinlich eines dieser Gemische. Das Oxyd K_2O_2 entsteht auch beim Erhitzen von Kalium in Stickoxydul und beim Schmelzen des bei der Oxydation des Kaliums in trockner Luft erhaltenen grünen Pulvers.

Die Lösung eines Kaliumsuperoxyds, K_2O_2, wird nach Schöne [2]) durch Vermischen äquivalenter Mengen von Kaliumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lösung unter Wärmeentwickelung erhalten. Beim Verdampfen der Lösung im Vacuum bei Zimmertemperatur bildet sich Kaliumsuperoxyd, K_2O_4, und das Hydrat $KOH + H_2O$:



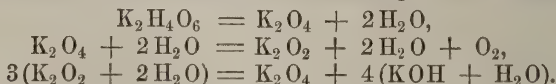
$$3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O).$$

Beim Verdampfen einer Lösung, welche auf 1 Aeq. Kaliumhydroxyd mehr als 3 Aeq. Wasserstoffsuperoxyd enthält, im Vacuum bei — 10° wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $K_2H_4O_6$ erhalten, welche nach Schöne die Constitution $K_2O_2, 2H_2O_2$ besitzt, aber auch als Hydroxylverbindung des Superoxyds K_2O_4 betrachtet werden kann, $K_2O_2(OH)_4$. Die Substanz erleidet zwischen — 10° und 50° eine freiwillige Zersetzung, die sich desto schneller vollzieht, je höher die Temperatur ist, und von Wärmeentbindung, Sauerstoffentwickelung und Gelbfärbung der Substanz begleitet ist. Sie erfolgt im Sinne der Gleichung:



$$3K_2H_4O_6 = 3O_2 + K_2O_4 + 4(KOH + H_2O).$$

Nach Schöne vollzieht sich die Zersetzung in den Phasen:



$$K_2H_4O_6 = K_2O_4 + 2H_2O,$$
$$K_2O_4 + 2H_2O = K_2O_2 + 2H_2O + O_2,$$
$$3(K_2O_2 + 2H_2O) = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O).$$

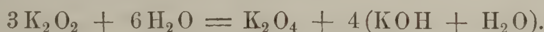
[1]) J. Chem. Soc. (2) **29**, 565. — [2]) Ann. Chem. **193**, 241.

Beim langsamen Zerfliessen des Zersetzungsproductes an feuchter Luft tritt vollständige Reduction zu Kaliumhydroxyd ein. Das Tetroxyd zerfällt dabei nach Schöne unter dem Einflusse der aus der Luft angezogenen Feuchtigkeit unter Bildung von Kaliumsuperoxyd, K_2O_2, und Sauerstoff:



$$K_2O_4 = K_2O_2 + O_2,$$

und das Kaliumdioxyd erleidet in der höchst concentrirten Lösung die Zersetzung:



$$3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O).$$

Das rückgebildete Tetroxyd wird dann aufs Neue zersetzt u. s. w., bis vollständige Reduction zu Kaliumhydroxyd erfolgt ist. Die auf Grund dieser Umsetzungen von Schöne gegebene Erklärung der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch kaustische Alkalien ist schon in der ersten Abtheilung, Nachtrag S. 851, besprochen worden.

Salze des Kaliums.

Chlorkalium (*Kalium chloratum, Chloretum Kalii*; ältere Namen: Digestivsalz, *Sal digestivum s. febrifugum Sylvii*). — Formel: KCl. — Moleculargewicht = 74·594 (nach Stas, O = 16). — In 100: K = 52·466, Cl = 47·534.

Chlorkalium kommt im Meerwasser und in den meisten Salzsoolen vor. Die relative Menge ist darin allerdings nicht beträchtlich, aber die absolute Menge ist sehr bedeutend. In grosser Menge findet es sich in dem Abraumsalze des Stassfurter Steinsalzlagers, das hauptsächlich aus Carnallit, $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$, und Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, besteht, die mit Schichten von fast reinem Steinsalz abwechseln und ausserdem noch Tachhydrit, $CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$, Boracit, $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$, Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$, und Sylvin, KCl, enthält.

Auch in anderen Steinsalzlagern finden sich Kaliumsalze, so in dem von Kalusz in den Ostkarpathen, in welchem bauwürdige Lager von Sylvin und mächtige, die Stassfurter Lager an Mächtigkeit weit übertreffende Kainitlager entdeckt worden sind. Diese Salze sind wahrscheinlich aus ursprünglich vorhandenem Carnallit und Kieserit durch Einwirkung von heissem Wasser entstanden. Das Salzlager von Stassfurt ist mit einer Wasser nicht durchlassenden Mergelschicht bedeckt und war dadurch vor einer solchen Veränderung geschützt. Das Chlorkalium findet sich ferner in der Asche der Binnenlandpflanzen, aus denen es in die Pottasche gelangt, und in der Asche der Strandpflanzen und Seepflanzen, der natürlichen Soda, namentlich auch der Varec- und Kelp-Soda. Die Salzmasse, welche man bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus, aus dem Rückstande (der Schlämpe, *vinasse*), als Nebenproduct gewinnt, enthält ebenfalls eine reichliche Menge davon.

Das Salz kann durch Neutralisiren von reiner Salzsäure mit reinem kohlensauren Kalium und Verdampfen der Lösung in Krystallen völlig

rein erhalten werden. Man bereitet es indess nur selten auf diese Weise, da es in reinem Zustande nur wenig Anwendung erleidet, fast nur für technische Zwecke benutzt wird. Hierzu gewinnt man es rein genug nach den unten angegebenen Methoden.

Das Chlorkalium krystallisirt in farblosen regulären Würfeln, schmeckt wie Kochsalz (Chlornatrium), ist luftbeständig, in der Glühhitze (bei 738° nach Carnelley[1]) schmelzbar und etwas flüchtig. Das specifische Gewicht ist gegen Wasser von 3·9° nach Joule und Playfair = 1·978, nach Schröder = 1·998. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 29·2 Thle., bei 12° C. 32 Thle., bei 100° C. 59·4 Thle. des Salzes auf (Gay-Lussac). Nach Mulder[2]) lösen 100 Thle. Wasser bei

10° . .	32·0 Thle.	60° . .	45·5 Thle.
15 . .	33·4 „	70 . .	48·3 „
20 . .	34·7 „	80 . .	51·0 „
30 . .	37·4 „	90 . .	53·8 „
40 . .	40·1 „	100 . .	56·6 „
50 . .	42·8 „		

Wenn man es, pulverisirt, in das Vierfache seines Gewichtes Wasser von gewöhnlicher Temperatur schüttet, so bewirkt es, indem es sich auflöst, eine Erniedrigung der Temperatur um 11·4° C., während Chlornatrium unter denselben Umständen die Temperatur nur um 1·9° C. erniedrigt. Hierauf gründet sich eine Methode, die Menge der beiden Chloride in einem Gemische annähernd zu bestimmen. Nach Rüdorff[3]) tritt beim Lösen von 30 Thln. Chlorkalium in 100 Thln. Wasser von 13·2° eine Temperaturerniedrigung auf 0·6°, also um 12·6° ein. Nach Thomsen[4]) beträgt die Lösungswärme pro Molecül — 4440, nach v. Rechenberg[5]) — 4421 bis 4434 Wärmeeinheiten. Der Gefrierpunkt der Lösungen liegt für je 1 g KCl in 100 g Wasser 0·446° unter 0°; die gesättigte Lösung gefriert bei — 10·9°, eine Temperatur, welche auch durch Vermischen von 30 Thln. Chlorkalium von — 1° mit 100 Thln. Schnee erhalten wird[6]). Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 108°. Das specifische Gewicht der wässerigen Chlorkaliumlösungen ist nach Gerlach[7]) bei 15° und einem Gehalte von

1 Proc. . .	1·0065	20 Proc. . .	1·1361
5 „ . .	1·0325	24 „ . .	1·1657
10 „ . .	1·0658	24·9 „ . .	1·1723.
15 „ . .	1·1004		

Das Chlorkalium ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, absolutem Alkohol, löslich in wässerigem 20procentigem essigsaurem Kalium. In wässerigem Weingeist löst es sich weniger, als dem Wassergehalte desselben entspricht. Nach Gerardin[8]) lösen 100 Thle. Weingeist von D specifischem Gewicht bei 0° S Thle. und bei t^0 über 0° $S + t$ Thle. Chlorkalium:

---

[1]) J. Chem. Soc. 1876, **1**, 489. — [2]) Scheikund. Verh. 1864, 39. Ueber die Löslichkeit von Gemischen von KCl und NaCl siehe bei Chlornatrium. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **2**, 68. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 70. — [5]) J. pr. Chem. [2] **19**, 143. — [6]) Rüdorff, Pogg. Ann. **114**, 63; **122**, 337. — [7]) Zeitschrift anal. Chem. **8**, 281. — [8]) Ann. chim. phys. [4] **5**, 139.

D	S	t	D	S	t
0·9904	23·2	0·27	0·9573	7·1	0·162
0·9848	19·4	0·255	0·9390	4·2	0·125
0·9793	15·7	0·233	0·8767	1·89	0·061.
0·9726	11·9	0·205			

Als Arzneimittel erleidet das Salz jetzt wenig Anwendung; gemengt mit Salpeter und Salmiak dient es, um die Temperatur des Wassers, für kalte Umschläge oder zum Abkühlen von Getränken zu erniedrigen. Es wird in grosser Menge zur Fabrikation des Alauns, zur Darstellung des Kaliumsalpeters aus dem Natriumsalpeter, auch des chlorsauren Kaliums benutzt (siehe diese). Auf gleiche Weise behandelt wie das Chlornatrium (Kochsalz) für den Sodaprocess, kann es zur Bereitung von kohlensaurem Kalium dienen. — Beim Zusammenschmelzen von Chlorkalium mit Kalium oder bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorkalium entsteht eine blaue Masse, welche ein Subchlorid, vielleicht K_2Cl, enthält (H. Rose, Bunsen und Kirchhoff).

Die grösste Menge des in der Technik verwandten Chlorkaliums wird aus den Stassfurter Abraumsalzen dargestellt [1]). Das Rohsalz enthält in 100 Thln. circa 55 bis 65 Thle. Carnallit (= 16 Proc. Chlorkalium), 20 bis 25 Thle. Steinsalz, 15 bis 20 Thle. Kieserit, 2 bis 4 Thle. Tachhydrit nebst geringen Mengen von Anhydrit, Boracit, Mergel u. s. w. Die Verarbeitung der Salze geschieht ganz ähnlich den unten besprochenen Methoden zur Darstellung von Chlorkalium aus Meerwasser. Die theoretische Grundlage derselben ist wesentlich die leichtere Löslichkeit des Carnallits im Vergleich zu Steinsalz und Kieserit, die leichte Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser in seine Componenten und die leichte Löslichkeit desselben in überschüssiger Chlormagnesiumlösung. Darauf hin sind jetzt in Stassfurt zwei Verarbeitungsweisen im grossen Betriebe üblich und zwar 1) die ältere Methode durch Auflösen des Rohsalzes in Wasser, welches durch direct einströmenden Dampf erhitzt wird, und 2) das Auflösen des Rohsalzes in einer vorher möglichst vorgewärmten Chlormagnesiumlauge, deren Lösefähigkeit ebenfalls durch Dampfeinströmung weiter erhöht wird.

Bei der ersten Methode, die in der grösseren Anzahl von Fabriken befolgt wird, kühlt man die wie oben angegeben erhaltene Lösung des Rohsalzes, welche nicht unbedeutende Mengen von Chlornatrium und schwefelsaurem Magnesium enthält, bis auf 60 bis 70^0 ab, wobei sich ein Theil der ersteren Verbindung nebst wenig Chlorkalium abscheidet. Die davon abgegossene Lauge scheidet beim Stehen etwa 70 procentiges Chlorkalium aus, das mit wenig kaltem Wasser behandelt (gedeckt) wird, um das Kochsalz zu entfernen. Je nach der Dauer des Waschens erhält man so ein Chlorkalium von 80 bis 95 Proc. Gehalt.

Nach der zweiten Methode, welche zuerst von der Firma Ziervogel und Tuchen in grösserem Maasstabe durchgeführt worden ist, wird das gemahlene Rohsalz mit erhitzter Chlormagnesiumlösung unter beständigem Umrühren mittelst mechanischer Rührwerke behandelt. Der Carnallitgehalt des Rohsalzes löst sich in der Chlormagnesiumlauge und krystallisirt beim Erkalten nahezu vollständig wieder heraus; die Mutterlauge wird immer zu neuen Behandlungen verwendet. Der beinahe reine

[1]) Frank in Hofmann's Bericht über die Entw. der chem. Ind. 1, 354.

Carnallit wird in reinem Wasser durch Erhitzen gelöst und liefert beim Erkalten der Lösung ein grobkörnig krystallisirtes Chlorkalium, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser ein Salz von 98 bis 99 Procent gibt. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Chlorkalium wird zuletzt durch directes Feuer in Flammöfen getrocknet und versandtfertig gemacht. Die technisch verwerthbaren Bestandtheile der Löserückstände sind hauptsächlich Kieserit und Steinsalz, welche entweder getrennt gewonnen oder aus denen durch Umsetzung Glaubersalz und Chlormagnesium gewonnen wird ($MgSO_4 + 2\,NaCl = MgCl_2 + Na_2SO_4$).

Die Darstellung von Chlorkalium in Kalusz ist ungleich einfacher als in Stassfurt. Es findet sich dort, wie wir schon oben sahen, Chlorkalium (Sylvin) und Chlornatrium, in einzelnen linsenförmigen Lagern, welche im Haselgebirge (Salzthon) eingeschlossen sind und im mittleren Theile aus fast reinem Chlorkalium bestehen. Die Sylvinerze werden so gemischt (gattirt), dass sie durchschnittlich 22 bis 24 Proc. Chlorkalium enthalten und dann mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium und Chlornatrium erhitzt. Da nun das Chlorkalium bei höherer Temperatur im Wasser bedeutend löslicher ist als bei niederer, während die Löslichkeit des Chlornatriums bei verschiedenen Temperaturen nicht wesentlich variirt, so nimmt die Lauge beim Erhitzen mit den Rohsalzen nur Chlorkalium auf und scheidet dies nach dem Abziehen beim Erkalten wieder aus. Die Mutterlauge kann stets von Neuem zum weiteren Ausziehen benutzt werden. Das gewonnene Chlorkalium ist sehr rein, völlig frei von Magnesiumsalzen und schön krystallisirt.

Aus dem Meerwasser wird Chlorkalium hauptsächlich an der West- und Südküste Frankreichs in den „Salzgärten“ gewonnen. Wenn der grösste Theil des Kochsalzes sich in Krystallen auf den Tennen oder Salzböden ausgeschieden hat, denen man das Meerwasser zugeführt hatte, so hinterbleibt eine Mutterlauge, in welcher sich die sparsamer vorhandenen Salze, vor allem das schwefelsaure Magnesium, Chlormagnesium und Chlorkalium, concentriren. Das Chlorkalium wurde früher nach den Methoden von Balard und Merle (vergl. bei Chlornatrium) daraus gewonnen, die sich aber nach der Ausnutzung des Stassfurter Salzlagers als zu kostspielig erwiesen. Jetzt verfährt man nach der Methode von Giraud in der Weise, dass man das auf den natürlichen Boden bis 27° B. concentrirte Wasser auf cementirten Salzböden während des Sommers verdampfen lässt. Es setzt sich dann ein Gemenge von schwefelsaurem Magnesium und Kochsalz, welches als gemischtes Salz bezeichnet wird, ab, während man die Mutterlauge in grosse cementirte Behälter von je 25 000 cbm Inhalt abfliessen lässt. Während des Winters krystallisirt aus denselben Magnesiumsulfat, die Mutterlauge wird eingedampft und gibt, nachdem sich in der Hitze noch gemischtes Salz ausgeschieden hat, das durch sehr sinnreiche Apparate aus der heissen Flüssigkeit entfernt wird, beim Erkalten eine reichliche Menge von Carnallit, der dann, wie oben angegeben, auf Chlorkalium verarbeitet wird. Nach einer neuen Abänderung dieser Methode wird die von dem Magnesiumsulfat abgegossene Mutterlauge mit einer kochenden Lösung von Chlormagnesium versetzt. Aus dieser Mischung schlägt sich augenblicklich ein Absatz von Magnesiumsulfat und Kochsalz nieder, und die heiss von diesem getrennte Lösung gibt beim Erkalten Krystalle von Carnallit.

Das officinelle Salz (in der *Pharmacopoea germanica* ist es nicht angeführt) muss farblos und völlig löslich sein in Wasser. Die Lösung darf nicht durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gefällt werden (Metalle, wie Kupfer, Eisen), auch nicht durch kohlensaures Alkali (alkalische Erden und Erden) und nicht durch Barytsalze (Schwefelsäuresalze). Die nicht zu verdünnte Lösung muss mit Weinsäure oder saurem weinsauren Natrium einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein geben (es könnte Chlornatrium substituirt sein).

Häufig findet sich dem Chlorkalium, Chlornatrium (Kochsalz) beigemengt. Schon ein geringer Gehalt an dem letztern Salze verursacht eine gelbe Färbung der Spiritusflamme oder der nicht leuchtenden Gasflamme, wenn man das Salz auf einem Platindrahte in die Flamme bringt, während das reine Chlorkalium die Flamme violett färbt. — Der Betrag der Beimengung von Kochsalz lässt sich genau nur auf analytischem Wege, also entweder durch Bestimmung des Kaliums mittelst Platinchlorid oder durch indirecte Analyse, nämlich durch Bestimmung des Chlorgehalts mittelst Silberlösung ermitteln (siehe Scheidung und Bestimmung der Alkalien). — Anthon empfiehlt für das letztere Verfahren 2·71 g des vollkommen getrockneten (geglühten) Salzes zu 40 ccm zu lösen und 4 ccm von dieser Lösung maassanalytisch mit Zehntel-Silberlösung zu prüfen. Jedes 0·1 ccm., welches über 36·3 ccm von der letzteren verbraucht wird, zeigt 1 Proc. Kochsalz in dem Salze an. Das Resultat ist natürlich nur genau, wenn neben Kochsalz nicht auch andere fremde Salze vorkommen. — Für technische Zwecke hinreichend genau kann auch der Kochsalzgehalt, wie schon oben angedeutet, aus dem Betrage der Erniedrigung der Temperatur erkannt werden, welche das Salz beim Auflösen in Wasser veranlasst. Man gibt 200 g Wasser (200 ccm) von gewöhnlicher Temperatur in ein kleines Becherglas und bestimmt dessen Temperatur sehr genau durch ein sehr empfindliches Thermometer. Man schüttet dann 50 g des fein zerriebenen und völlig ausgetrockneten Salzes, welches genau die Temperatur des Wassers haben muss, in das Wasser, bewirkt die schnelle Lösung durch Umrühren mit dem Thermometer und liest dann die Temperatur sogleich ab. Reines Chlorkalium erniedrigt die Temperatur um 11·4^0 C., reines Chlornatrium um 1·9^0 C. Nennt man x die Menge von Chlorkalium, welche in 50 g eines Gemisches aus Chlorkalium und Chlornatrium enthalten ist, so wird die durch dies Gemisch hervorgebrachte Temperaturerniedrigung sein:

$$\frac{11{\cdot}4}{50} \cdot x + \frac{1{\cdot}9}{50}(50 - x).$$

Wird die beobachtete Temperatur t genannt, so ist also:

$$\frac{11{\cdot}4}{50} \cdot x + \frac{1{\cdot}9}{50}(50 - x) = t,$$

daher

$$x = \frac{50\,(t - 1{\cdot}9)}{9{\cdot}5}.$$

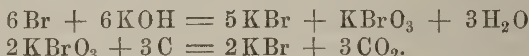
Angenommen, die Temperaturerniedrigung sei 9^0 gefunden worden, so hat man:

$$x = \frac{50\,(9 - 1{\cdot}9)}{9{\cdot}5} = \frac{50\,.\,7{\cdot}1}{9{\cdot}5} = \frac{355}{9{\cdot}5} = 37{\cdot}37.$$

50 g des Gemisches enthalten also 37·37 g Chlorkalium, das ist 74·74 Proc. Das Gemisch besteht aus 3 Thln. Chlorkalium und 1 Thl. Chlornatrium. In der That ist $\frac{3 \,.\, 11{\cdot}4 + 1{\cdot}9}{4} = 9$, das ist gleich der beobachteten Temperaturerniedrigung.

Bromkalium, *Kalium bromatum*. — Formel: KBr. — Moleculargewicht = 119·09 (nach Stas). — In 100: K = 32·87, Br = 67·13.

Brom und Kalium verbinden sich, wie wir schon 1. Abth., S. 396, gesehen haben, unter heftiger Reaction, Feuererscheinung und Zerschmetterung des Gefässes [1]). Dargestellt wird es durch Eintragen von Brom in Kalilauge, Eintrocknen der Flüssigkeit unter Zusatz von Kohlenpulver, und schwaches Glühen des Rückstandes. Das zuerst entstehende Gemisch von Kaliumbromat und Bromkalium wird dann völlig in Bromkalium verwandelt:



$$6\,Br + 6\,KOH = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,KBrO_3 + 3\,C = 2\,KBr + 3\,CO_2.$$

Auch wird es erhalten, wenn man Brom und Wasser mit Eisenfeile behandelt und das entstandene Bromidbromür mit kohlensaurem Kalium fällt. Die Einzelnheiten der Ausführung entsprechen ganz den bei der Darstellung des Jodkaliums, S. 95 u. f., angegebenen. Auch die anderen bei Jodkalium angegebenen Methoden können zur Darstellung des Bromkaliums dienen.

Das Bromkalium krystallisirt in starkglänzenden, häufig zu Säulen verlängerten oder zu Tafeln verkürzten tesseralen Würfeln, hat ein specifisches Gewicht von 2·415 bei 0° (Schröder), von 2·199 beim Schmelzpunkt (Quincke [2]), schmilzt bei 703° (Carnelley) und verdampft in höherer Temperatur. In Wasser ist es unter Kälteerzeugung, in Weingeist nur wenig löslich. 1 Thl. Bromkalium löst sich bei

0°	in 1·87	Thln.	Wasser	60°	in 1·18	Thln.	Wasser
20°	„ 1·55	„	„	80°	„ 1·07	„	„
40°	„ 1·34	„	„	100°	„ 0·98	„	„

Das specifische Gewicht der Lösung ist bei

5	Proc.	KBr	= 1·037
10	„	„	= 1·075
15	„	„	= 1·116
20	„	„	= 1·159
25	„	„	= 1·207
30	„	„	= 1·256
35	„	„	= 1·309
40	„	„	= 1·366
45	„	„	= 1·430 [3]).

In der wässerigen Lösung des Bromkaliums macht Chlor das Brom frei, aber die salpetrige Schwefelsäure, oder salpetrigsaures Kalium mit

---

[1]) Balard, Merz und Weith (Deutsch. chem. Ges. Ber. 6, 1518). — [2]) Pogg. Ann. **138**, 141. — [3]) Nach Bestimmungen von Kremers (Pogg. Ann. **25**, 119; **96**, 63) von Gerlach (Zeitschr. anal. Chem. **8**, 285) berechnet.

Schwefelsäure thun dies nicht. Enthält das Salz Jodkalium, so wird durch die letzteren Jod in Freiheit gesetzt, das auf bekannte Weise auf Stärkekleister wirkt und beim Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform von diesen aufgenommen wird. — Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung einen gelblichweissen Niederschlag von Bromsilber, der in Ammoniakflüssigkeit nicht unlöslich ist, aber auch nicht vollständig gelöst werden kann. Deshalb lässt sich eine Beimengung von Chlorkalium nicht auf dieselbe Weise, wie beim Jodkalium, mit Sicherheit ermitteln, man muss dazu den von H. Rose vorgeschlagenen Weg befolgen, welcher bei Brom gezeigt ist. Man reibt das Salz mit chromsaurem Kalium zusammen, bringt das Gemenge in eine kleine Retorte, übergiesst es mit rauchendem Vitriolöl und erwärmt mässig. Es geht in die Vorlage eine blutrothe Flüssigkeit über, welche, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, farblos wird, wenn kein Chlorkalium (überhaupt Chlormetall) dem Bromkalium beigemengt war, welche aber dadurch gelb gefärbt wird, im Fall sich Chlormetall dabei befand. Brommetalle geben nämlich, auf diese Weise mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure behandelt, Brom, das mit Ammoniakflüssigkeit farbloses Bromammonium bildet, während Chlormetalle unter denselben Umständen Dämpfe von Chromacichlorid liefern, die mit Ammoniak eine gelbe Lösung von chromsaurem Ammonium geben. Die quantitative Bestimmung des Gehalts an Chlorkalium ist nur auf analytischem Wege möglich.

Das Bromkalium wird als Arzneimittel vielfach angewandt, namentlich als beruhigendes Mittel bei Nervenleiden. Sehr lange genommen hat es die Wirkung, die Gehirnadern bleibend zu verengern und einen nur allmälig verschwindenden Hautausschlag hervorzubringen.

Jodkalium, *Kalium jodatum.* — Formel: KJ. — Moleculargewicht = 166·13. — In 100: K = 23·55, J = 76·45.

Kalium und Jod verbinden sich direct mit einander sehr energisch, beim Erhitzen oft unter heftiger Explosion. Zur Darstellung des als Medicament sehr geschätzten und für die Photographie sehr wichtigen Jodkaliums sind ausserordentlich viele und sehr verschiedenartige Wege vorgeschlagen worden.

Man neutralisirt in der Wärme wässerige Jodwasserstoffsäure mit reinem kohlensaurem Kalium (aus Weinstein) oder mit doppelt kohlensaurem Kalium und verdampft die Lösung, schliesslich bei mässig hoher Temperatur, am besten in einem Trockenschranke, wobei das Jodkalium in Krystallen anschiesst. Ein Uebermaass an kohlensaurem Kalium ist zu vermeiden; man lässt eher etwas saure Reaction. Die Jodwasserstoffsäure wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser bereitet, in welches Jod gebracht ist (siehe Jodwasserstoffsäure). Anfangs rührt man nur wenig des Jods, sehr fein zerrieben, in das Wasser, dann löst man nach und nach das übrige Jod in der entstandenen Jodwasserstoffsäure. Gibt man sogleich die ganze Menge des Jods in das Wasser, so wird dasselbe von dem sich ausscheidenden Schwefel eingehüllt und dadurch vor der raschen Umwandlung in Jodwasserstoffsäure geschützt. Man kann auch, für vorliegenden Zweck, den ersten Antheil Jod durch Jodkalium lösen. Ist das zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases dienende Schwefeleisen geschmolzenes und wendet man als Gasentbindungsgefäss eine dreihalsige Flasche

an, mit Trichterrohr zum Nachgiessen der Schwefelsäure und Heberrohr zur Entfernung der Salzlösung (siehe bei Wasserstoffgas), so lässt sich stundenlang eine gleichmässige Gasentwickelung erhalten. Verlust an Gas und Belästigung durch dasselbe werden vermieden, wenn man so verfährt, wie es Liebig zuerst für die Bereitung des Chlorwassers empfohlen hat (siehe dies), wenn man nämlich die Jodlösung in eine Retorte gibt, so dass sie den Bauch und einen Theil des Halses füllt und das Gas durch den Hals einleitet. Der Hals der Retorte muss weit sein, da der sich ausscheidende Schwefel sich zusammenballt. Sobald die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, wird das Gas sehr rasch und fast vollständig absorbirt, vorausgesetzt, dass das Schwefeleisen nicht metallisches Eisen enthält. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass das Gas gewaschen werden muss. Nachdem die bestimmte Menge von Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist, die Flüssigkeit also nicht mehr braun gefärbt erscheint, leitet man noch etwas Schwefelwasserstoffgas ein, dann lässt man sie einige Zeit über dem ausgeschiedenen Schwefel stehen, um die geringe Menge von Jod, die niedergerissen und eingehüllt ist, noch nachträglich in Jodwasserstoffsäure umzuwandeln. Es ist dies geschehen, wenn sich die Flüssigkeit in der Nähe des Schwefels nicht mehr braun färbt. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff wird nun entweder durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit entfernt oder dadurch beseitigt, dass man Jod in kleinen Antheilen in dieselbe trägt, bis sie eben anfängt, sich bräunlichgelb zu färben. Nach 24 Stunden hat sich der Schwefel vollständig abgelagert, dann schreitet man zur Neutralisation. Als Anhaltspunkt hierzu mag gesagt werden, dass auf 1 Theil angewandtes Jod etwas mehr als $^1/_2$ Theil trockenes kohlensaures Kalium erforderlich ist. Das kohlensaure Kalium muss, wie gesagt, reines, aus Weinstein bereitetes sein; gereinigte Pottasche anzuwenden ist ganz unstatthaft, da sich das Chlorkalium aus dem Präparate nicht vollständig durch Krystallisation entfernen lässt. Sehr zweckmässig wendet man doppelt kohlensaures Kalium an, das leicht sehr rein zu erhalten ist. Berücksichtigt man die grosse Verschiedenheit des Atomgewichts des Jods und des Schwefels — man hat, der Rechnung nach, zu 1 Pfund Jodkalium nicht mehr als reichlich $^1/_4$ Pfund Schwefeleisen nöthig —, berücksichtigt man ferner, dass als Nebenproduct sehr reiner Eisenvitriol erhalten wird, welcher den Aufwand an Schwefeleisen und Schwefelsäure deckt, so erscheint die beschriebene Methode der Darstellung des Jodkaliums vortheilhaft, wenigstens für kleinere Mengen. Für die Bereitung grosser Mengen des Salzes hat sie die Unbequemlichkeiten, von denen das Arbeiten mit Gasen begleitet ist, wenn man nicht besondere Apparate dazu construirt. Barbet Lartigne hat die Methode etwas abgeändert. Man löst, nach ihm, eine gewogene Menge reines kohlensaures Kalium in Wasser zu einer Lösung von ungefähr 1·2 specif. Gewicht, schüttet in dieselbe fast das Doppelte des Gewichts des kohlensauren Kaliums an Jod (17 : 32), erwärmt gelinde und leitet Schwefelwasserstoff hindurch, bis zur Entfärbung. Unter Entweichen von Kohlensäure erfolgt die Bildung von Jodkalium. Die Reactionspapiere lassen erkennen, ob zuletzt noch etwas Jod oder kohlensaures Kalium zugesetzt werden muss. Nachdem das absorbirte Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen ausgetrieben ist, filtrirt man, verdampft u. s. w. Diese Abänderung der Methode ist gerade keine Verbesserung, da die Entwickelung

der Kohlensäure die Absorption des Schwefelwasserstoffs erschwert und leicht etwas schwefelsaures Kalium gebildet wird.

Um die Anwendung von reinem kohlensaurem Kalium zu umgehen und die Verunreinigung des Präparats mit jeder Spur Chlorkalium zu vermeiden, empfiehlt Geiger[1]) die auf angegebene Weise dargestellte Jodwasserstoffsäure mit gepulvertem Marmor zu neutralisiren, der entstandenen Lösung von Jodcalcium eine heiss bereitete Lösung von schwefelsaurem Kalium, welche ein dem angewandten Jod gleiches Gewicht des Salzes enthält ($^3/_4$ dieses Gewichts dürfte schon ausreichen, O.) zuzusetzen, dann 12 bis 24 Stunden zu digeriren, hierauf die Lösung des Jodkaliums von dem entstandenen schwefelsauren Calcium (Gyps) zu trennen, sie bis auf das Doppelte des angewandten Jods abzudampfen, mit dem gleichen bis doppelten Volumen Alkohol zu vermischen, um das noch vorhandene schwefelsaure Calcium und den Ueberschuss an schwefelsaurem Kalium zu entfernen, und schliesslich zur Krystallisation zu bringen. Das Coliren und Auswaschen des voluminösen Gypses, das Abdestilliren des Weingeistes machen diese Methode unbequem.

Nach einem Vorschlage Liebig's hat Mich. Pettenkofer[2]) durch Wechselwirkung zwischen Jod, Phosphor und Wasser eine Lösung von Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure dargestellt, diese mit Kalk neutralisirt, das phosphorsaure Calcium getrennt und die Lösung von Jodcalcium durch schwefelsaures Kalium zersetzt. 30 g Phosphor wurden in einer Porcellanschale mit ungefähr 1 Liter heissen Wassers übergossen. In die den geschmolzenen Phosphor enthaltende Flüssigkeit wurde unter beständigem Umrühren so lange zerriebenes Jod (400 g) eingetragen, als dies sich noch farblos löste. Die klare Flüssigkeit wurde von dem geringen Rückstande (rother Phosphor) abgegossen und dieser mit Wasser abgewaschen. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, das phosphorsaure (auch phosphorigsaure) Calcium durch Coliren getrennt und gut ausgewaschen. Zu der Jodcalcium enthaltenden Flüssigkeit wurde eine heisse Lösung von 270 g krystallisirten schwefelsauren Kaliums in ungefähr $1^1/_2$ Liter Wasser gegeben und das Gemenge 6 Stunden lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene schwefelsaure Calcium wurde von der Jodkaliumlösung durch Coliren getrennt, mit etwas Wasser ausgewaschen und gepresst. Zu der auf etwa 1 Liter verdampften Lösung wurde so lange eine Lösung von reinem kohlensaurem Kalium gegeben, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium entstand, welcher, nachdem er sich verdichtet hatte, durch Filtration geschieden und ausgewaschen wurde. Die Lauge gab, zur Krystallisation verdampft, 390 g Jodkalium, die Mutterlauge lieferte, eingedampft, noch 45 g pulverförmiges Salz. Das Verfahren ist kostspielig und es wird kaum möglich sein, ohne Anwendung von Weingeist ein von schwefelsaurem Kalium freies Präparat zu erhalten.

Baup hat zuerst vorgeschlagen, das Präparat durch Wechselzersetzung aus Eisenjodür und kohlensaurem Kalium darzustellen ($FeJ_2 + K_2CO_3 = 2KJ + FeCO_3$). Man übergiesst reine Eisenfeile in einem geräumigen Kolben, oder in einem Kessel, mit Wasser und gibt nach und nach Jod hinzu bis zur nicht vollständigen Lösung des Eisens. Es ist dazu

[1]) Arch. Pharm. **44**, 290. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 225.

ungefähr das $4^{1}/_{2}$ fache Gewicht des Eisens an Jod erforderlich, da aber ein Ueberschuss an Eisen nicht schadet, sondern den Process fördert, so pflegt man meistens auf 3 Thle. zu verarbeitenden Jods 1 Thl. Eisenfeile zu nehmen. Unter beträchtlicher Erwärmung entsteht leicht lösliches Eisenjodür. Zu der filtrirten, grünlichen, zum Sieden erhitzten und wenn nöthig noch etwas verdünnten Lösung wird nun von einer Lösung von reinem kohlensaurem Kalium nach und nach soviel zugegeben, als zur Abscheidung des Eisens als kohlensaures Eisenoxydul eben erforderlich ist. Man filtrirt dann vom Niederschlage ab, süsst diesen gut aus und verdampft die farblose Lösung von Jodkalium. Es scheidet sich dabei gewöhnlich noch etwas Eisenhydroxyd aus; man filtrirt daher die concentrirte Lösung noch einmal, was auch schon geschehen muss, um eine von Staub vollkommen freie Lauge zu erhalten, und bringt dann dieselbe zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd ist jodfrei (Polstorf). Da man gewöhnlich einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kalium bei der Fällung anwendet, so ist die letzte Mutterlauge etwas alkalisch, aber die Krystalle des Jodkaliums sind vollkommen frei von kohlensaurem Kalium. Die alkalische Reaction der Lauge lässt sich leicht durch ein wenig Jodwasserstoffsäure beseitigen.

Der gegründete Vorwurf, welchen man dieser Methode macht, ist der, dass das Aussüssen des hydratischen kohlensauren Eisenoxyduls eine sehr langweilige Operation ist und eine beträchtliche Menge Wasser in die Lauge bringt. Dieser Vorwurf wird durch die von Fredecking vorgeschlagene Abänderung beseitigt. Wenn man die Lösung von Eisenjodür auf eben beschriebene Weise dargestellt und sie filtrirt hat, so trägt man in dieselbe noch $^{1}/_{2}$ so viel Jod ein als verbraucht worden ist, wodurch eine braune Lösung von Eisenjodidjodür (Fe_3J_8) entsteht. Fällt man diese nun rasch auf angegebene Weise mit kohlensaurem Kalium, so ist der Niederschlag krystallinisch-körniges Eisenoxydoxydulhydrat (Fe_3O_4 + 4 aq.), das sehr schnell zu Boden sinkt und nur wenig Flüssigkeit aufgesogen zurückhält. Lässt man den Niederschlag, nachdem die Flüssigkeit decantirt worden, in einem eisernen Kessel oder einer Schale mit der übrigen Flüssigkeit eintrocknen, so kann man ihn dann durch eine verhältnissmässig sehr kleine Menge von Wasser vollkommen auslaugen. Die erhaltenen Lösungen von Jodkalium werden wie oben angegeben weiter verarbeitet. Bei Darstellung grösserer Mengen des Präparates können die Bildung des Eisenjodidjodürs, die Fällung mit kohlensaurem Kalium und das Eintrocknen des Niederschlags sehr bequem in einem und demselben eisernen Kessel ausgeführt werden. 4 Thle. Jod liefern 5 bis 5·2 Thle. Jodkalium. — Pypers empfiehlt, 100 Jod, 75 kohlensaures Kalium, 30 Eisenfeilspähne und 120 Wasser zu erwärmen, dann einzutrocknen, den Rückstand zum Rothglühen zu erhitzen und hierauf mit Wasser zu behandeln. — Liebig[1]) räth an, das Drittheil Jod, welches zur Umwandlung des Eisenjodürs in Eisenjodidjodür erforderlich ist, in verdünnter Kalilauge zu lösen, diese Lauge zur Fällung zu verwenden und schliesslich die Fällung mit kohlensaurem Kalium zu beenden. Der breiartige Niederschlag verwandelt sich beim Stehen der Flüssigkeit allmälig in krystallinisches Eisenoxydoxydul. Man erkennt, dass hier die Verwandlung des

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 339.

Jodürs in Jodidjodür durch die Jodsäure des jodsauren Kaliums bewerkstelligt wird, welches sich, neben Jodkalium, beim Auflösen von Jod in Kalilauge bildet. Man kann hier in eisernen Gefässen arbeiten, was nicht wohl geht, wenn man die fragliche Verwandlung durch Jod ausführt.

Die folgende Methode der Bereitung unseres Präparats, welche früher fast ausschliesslich befolgt, später aber wegen mannigfacher Unbequemlichkeiten weniger beachtet wurde, hat in neuerer Zeit durch eine Verbesserung wiederum mit Recht die Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Man stellt sich aus reinem kohlensaurem Kalium und reinem Kalk auf die bei Kali beschriebene Weise eine völlig kohlensäurefreie Aetzlauge dar, die nicht sehr concentrirt zu sein braucht, trägt in dieselbe, unter gelinder Erwärmung, Jod ein, so lange dasselbe noch farblos aufgenommen wird, und gibt dann noch einen kleinen Ueberschuss davon zu, so dass die Flüssigkeit gelb erscheint. Die Flüssigkeit enthält Jodkalium und jodsaures Kalium in Folge der Einwirkung des Jods auf das Kali, und zwar 5 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren ($6\,KOH + 6\,J = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O$). Um das jodsaure Kalium in Jodkalium umzuwandeln, gibt man zu der Flüssigkeit sehr feines Kohlenpulver, ungefähr $^1/_{10}$ vom Gewichte des angewandten Jods, dampft sie damit zur vollständigen Trockne, wobei man zuletzt, um innige Mengung zu bewerkstelligen, unausgesetzt umrührt, und erhitzt nun den trocknen Rückstand in einem Porcellantiegel, oder, bei grösseren Mengen, in einem gusseisernen Gefässe. Schon bei wenig erhöhter Temperatur findet die Zersetzung des jodsauren Kaliums durch die Kohle unter lebhaftem Verglühen statt ($2\,KJO_3 + 3\,C = 2\,KJ + 3\,CO_2$). Man löst dann die Salzmasse in Wasser, filtrirt die Lösung, neutralisirt sie, wenn nöthig, mit Jodwasserstoffsäure und bringt sie zur Krystallisation. Mohr empfiehlt diese Methode vor allen anderen, er lässt das Eintragen des Jods in die Lauge, das Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes in einem und demselben gusseisernen Gefässe vornehmen.

Die Anwendung der Kohle zur Zersetzung des jodsauren Kaliums ist von Freundt empfohlen (Gmelin nennt Orfila); früher bewerkstelligte man die Zersetzung durch Erhitzen der Salzmasse für sich. Das jodsaure Kalium entwickelt nämlich, wie das chlorsaure Kalium, in höherer Temperatur Sauerstoff und hinterlässt Jodkalium. Aber es ist ein lange anhaltendes schwaches Glühen erforderlich, um die Zersetzung vollständig zu machen, und das zurückbleibende Jodkalium reagirt alkalisch, auch wenn die Kalilauge völlig frei von Kohlensäure war, indem das Jod von einem Theile der zerlegten Jodsäure entweicht. Durch stärkeres Glühen wird die Zersetzung allerdings beschleunigt, aber der Verlust an Jodkalium ist dann bedeutend, da das Salz in höherer Temperatur verdampft, besonders bei Zutritt der Luft.

Wenn man bei der Darstellung des Präparats auf eben beschriebenem Wege die Kalilauge concentrirt verwendet, so scheidet sich das jodsaure Kalium, weil es schwer löslich ist, als körnig krystallinisches Pulver aus. Berzelius empfiehlt, dasselbe von der Lauge zu trennen und für sich zu glühen, um es in Jodkalium zu verwandeln, dann die Lauge selbst, worin natürlich auch noch jodsaures Kalium enthalten ist, ebenfalls einzudampfen und den Rückstand zu glühen. Man darf es nicht versuchen, das von der Lauge getrennte jodsaure Kalium durch Erhitzen mit Kohle

zu zersetzen, weil die Reaction dabei so heftig ist, dass der grösste Theil der Masse aus dem Tiegel geworfen wird.

Wie das Jod aus dem Schwefelwasserstoff den Schwefel verdrängt, so verdrängt es auch aus den löslichen Schwefelmetallen den Schwefel. Die Alkalisulfide sind, weil schwer in reinem Zustande zu erhalten, nicht gut zur Umsetzung geeignet, dagegen ist die Benutzung des Schwefelbaryums und die Zersetzung des entstandenen Jodbaryums durch kohlensaures oder schwefelsaures Kalium von mehreren Chemikern empfohlen worden. Man mengt nach Mohr 24 Thle. höchst fein gepulverten Schwerspath, 5 Thle. Kohlenpulver, 1 Thl. Colophonium, besprengt das Gemenge mit etwas Wasser, so dass es zusammenballt, stampft es dann fest in einen Tiegel und glüht es mehrere Stunden lang in dem heftigsten Ofenfeuer, wodurch es sich in kohlehaltiges Schwefelbaryum verwandelt, das nach dem Erkalten zerrieben und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wird. Man übergiesst nun 16 Thle. Jod mit 72 bis 84 Thln. Wasser in einer Porcellanschale und trägt von dem gepulverten kohlehaltigen Schwefelbaryum nach und nach und unter häufigem Umrühren so viel ein, bis die Flüssigkeit, welche sich anfangs durch Auflösen von Jod in der entstandenen Jodbaryumlösung braun färbt, wiederum vollkommen farblos wird und auch beim Umrühren farblos bleibt ($BaS + J_2 = BaJ_2 + S$). Sobald dieser Punkt erreicht ist, gibt man nach und nach 11 Thle. gepulvertes schwefelsaures Kalium in die Flüssigkeit, kocht dieselbe $^1/_4$ Stunde, filtrirt und süsst den Rückstand von schwefelsaurem Baryum, welcher von Neuem zur Darstellung des Schwefelbaryums zu benutzen ist, sorgfältig aus ($BaJ_2 + K_2SO_4 = 2KJ + BaSO_4$). Die erhaltene Jodkaliumlauge dampft man zur Krystallisation ein, die angeschossenen Krystalle lässt man in einem Trichter abtropfen und dann an einem warmen Orte trocken werden. Die Mutterlauge wird mittelst Baryumsalz und Schwefelsäuresalz untersucht, ob sie schwefelsaures Kalium oder Jodbaryum im Ueberschusse enthält, der Ueberschuss von dem einen oder anderen wird durch etwas Jodbaryum oder schwefelsaures Kalium entfernt, die filtrirte Lauge zur Krystallisation verdampft und überhaupt aufgearbeitet. Ehe bei der S. 97 beschriebenen Methode die Anwendung der Kohle zur Zersetzung des jodsauren Kaliums bekannt war, stellte Mohr diese Methode allen anderen Methoden voran.

In neuerer Zeit ist auch das Kupferjodür, Cu_2J_2, das in ziemlich bedeutenden Quantitäten mit einem Jodgehalte von 60 bis 66 Proc. von Peru aus eingeführt wird (vergl. 1. Abth., S. 431 u. 432), der Ausgangspunkt zur Darstellung von Jodkalium geworden. Nach Langbein[1]) wird das Jodür, nachdem es ausgewaschen, in mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuertes Wasser suspendirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelkupfer durch Zusatz einer Lösung von Jod in Jodkalium von Schwefelwasserstoff befreit und die geklärte Flüssigkeit mit doppeltkohlensaurem Kalium neutralisirt.

Das Jodkalium krystallisirt in Würfeln, welche, aus einer rein wässerigen Lösung langsam auskrystallisirt, durchsichtig, unter den gewöhnlichen Bedingungen der Krystallisation aber undurchsichtig sind; aus einer etwas freies Jod enthaltenden Lauge schiesst es in Octaëdern an. Sein

[1]) Dingl. pol. J. 213. 354.

specifisches Gewicht ist 2·9 bis 3·0. Es besitzt einen scharfen salzigen Geschmack. In der Glühhitze (nach Carnelley bei 639°) schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, perlglänzenden Masse; in höherer Temperatur verdampft es, besonders bei Luftzutritt.

An der Luft bleibt das Salz trocken, wenn es vollkommen rein, namentlich frei von Jodnatrium ist und wenn die Luft nicht sehr feucht ist. Von Wasser wird es unter beträchtlicher Erkältung sehr leicht, leichter als Chlornatrium gelöst. Ein Theil des Salzes bedarf, um gelöst zu werden, bei 12·5° C. 0·735 Thle. Wasser, bei 16° C. 0·709 Thle., bei 18° C. 0·7 Thle., bei 120° C., dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, ungefähr 0·45 Thle. Wasser. Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser bei

5°	132·1 Thle.	60°	176 Thle.
10	136·1 „	70	184 „
15	140·2 „	80	192 „
20	144·2 „	90	201 „
30	152·3 „	100	209 „
40	160·0 „	110	218 „
50	168·0 „		

Beim Lösen von 140 Thln. des Salzes in 100 Thln. Wasser von 10·8° tritt eine Temperaturerniedrigung auf — 11·7°, also um 22·5° ein (Rüdorff). Nach Thomsen beträgt die Lösungswärme pro Molecül — 5110 Wärmeeinheiten. Der Gefrierpunkt der Lösung wird durch je 1 g in 100 g Wasser um 0·212° erniedrigt. Das specifische Gewicht von Jodkaliumlösungen beträgt bei einem Gehalte von

5 Proc.	1·038	35 Proc.	1·331
10 „	1·078	40 „	1·396
15 „	1·120	45 „	1·469
20 „	1·166	50 „	1·546
25 „	1·218	55 „	1·636
30 „	1·271	60 „	1·734

Auch in Weingeist löst sich das Salz und kann dadurch von etwa dabei befindlichem, in Weingeist unlöslichem, kohlensaurem, schwefelsaurem und jodsaurem Kalium befreit werden. Bei 12·5° C. erfordert 1 Thl. des Salzes 5·5 Thle. Weingeist von 0·850 specifischem Gewicht (85 Proc. Tr.), aber 40 Thle. absoluten Alkohol, um gelöst zu werden. In höherer Temperatur ist die Löslichkeit grösser. Nach Gerardin lösen 100 Thle. Weingeist von *D* specifischem Gewicht bei 0° bis 18°:

D		*D*	
0·9904	130·5 Thle.	0·9390	66·4 Thle.
0·9851	119·4 „	0·9088	48·2 „
0·9726	100·1 „	0·8464	11·4 „
0·9665	89·9 „	0·8322	6·2 „
0·9528	76·9 „		

Aus der wässerigen Lösung des Salzes scheiden Chlorwasser, rauchende Salpetersäure, salpetrige Schwefelsäure so wie Salpetrigsäuresalze, wenn zugleich Schwefelsäure zugesetzt wird, Jod aus, das auf Stärkemehl reagirt und von Schwefelwasserstoff und Chloroform aufgenommen wird. —

Salpetersaures Silber bringt in der Lösung einen käsigen gelben Niederschlag von Jodsilber hervor, welcher sich in Ammoniak nicht auflöst, aber heller wird. — Quecksilberchlorid fällt scharlachrothes Quecksilberjodid. — Salpetersaures Palladiumoxydul oder Palladiumchlorür fällen schwarzes Palladiumjodür. — Eine gemischte Lösung aus Kupfervitriol und Eisenvitriol scheidet weisses Kupferjodür aus.

Das Jodkalium ist ein äusserst geschätztes Arzneimittel und erleidet die ausgedehnteste Anwendung in der Photographie. Das Salz des Handels ist nicht selten mit doppeltkohlensaurem, jodsaurem, schwefelsaurem Kalium und besonders mit Chlorkalium verunreinigt. Entsteht beim Eintragen des Salzes in verdünnte Schwefelsäure ein anhaltendes Aufbrausen, so enthält es kohlensaures Kalium; färbt sich dabei die Flüssigkeit braun, von freiem Jod, so ist jodsaures Kalium vorhanden. Die Färbung entsteht dadurch, dass die Jodwasserstoffsäure und Jodsäure, welche durch die Schwefelsäure gleichzeitig frei werden, sich wechselseitig zersetzen ($5\,HJ + HJO_3 = 3\,H_2O + 3\,J_2$). Doppeltkohlensaures Kalium kommt in das Salz, wenn bei der Darstellung desselben kohlensaures Alkali oder Alkali überschüssig angewandt wurden, oder wenn Alkali beim Glühen sich bildete; diese nehmen dann allmälig Kohlensäure aus der Luft auf. Jodsaures Kalium findet sich, wenn dies Salz bei den Methoden, bei denen es gleichzeitig neben Jodkalium entsteht, nicht vollständig zersetzt wurde. — Schwefelsaures Kalium wird in der Lösung des Salzes durch ein Barytsalz erkannt und bleibt beim Behandeln mit Weingeist zurück. Es kommt aus unreinem kohlensaurem Kalium oder durch Einwirkung der Jodsäure auf Schwefelwasserstoff in das Salz. — Die Verunreinigung mit Chlorkalium, die häufigste Verunreinigung, ist ebenfalls leicht zu ermitteln. Man setzt zu einer Lösung des Salzes salpetersaures Silber, bis sich der Niederschlag in grossen Flocken ausscheidet, gibt dann ein beträchtliches Uebermaass von Ammoniakflüssigkeit hinzu, rührt oder, besser, schüttelt tüchtig durch und filtrirt. Lässt die ablaufende ammoniakalische Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen weissen käsigen Niederschlag fallen, so kam in dem Jodkalium Chlorkalium vor. Die Prüfung beruht auf der Leichtlöslichkeit des Chlorsilbers und der Unlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniakflüssigkeit. Kommt viel jodsaures Kalium in dem Salze vor, so löst sich in der Ammoniakflüssigkeit jodsaures Silber und man kann dann beim Neutralisiren mit Salpetersäure einen Niederschlag von jodsaurem Silber erhalten; dieser ist aber krystallinisch und leicht von dem käsigen Niederschlage zu unterscheiden. Das officinelle Jodkalium muss von Chlorkalium völlig frei sein; man darf, wie schon oben angegeben, zur Darstellung desselben niemals kohlensaures Kalium oder Kalilauge aus gereinigter Pottasche anwenden, da eine Reinigung durch Umkrystallisiren, wegen der Isomorphie der beiden Salze, kaum erreicht werden kann. Bemerkenswerth ist, dass der schön gelbe Niederschlag von Jodsilber, welcher durch salpetersaures Silber in der Lösung von Jodkalium entsteht, auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit ganz blass wird.

Der Gehalt an Jodkalium in einem unreinen Salze kann durch Fällung mittelst Palladiumchlorür und Wägen des Niederschlags oder des bei dem Glühen des Niederschlags zurückbleibenden Palladiums bestimmt werden, aber da das Salz jetzt eine ausgedehnte technische

Benutzung erleidet, so ist man bemüht gewesen, expeditivere Methoden zu finden. Eine solche ist die von Maroseau vorgeschlagene; sie gründet sich darauf, dass 1 Mol. Jodkalium (166·13) und $^1/_2$ Mol. Quecksilberchlorid (135·5), in Lösung, sich wechselseitig zu Chlorkalium und Quecksilberjodid zersetzen, dass aber das gefällte Jodid von 2 Mol. Jodkalium zu Kalium-Quecksilberjodid, $HgJ_2, 2KJ$, gelöst wird. Gibt man daher zu einer Lösung von 4 Mol. reinem Jodkalium nach und nach eine Lösung von 1 Mol. Quecksilberchlorid, so bleibt die Lösung klar, weil $4KJ$ und $HgCl_2$ sich umsetzen zu $2KCl$ und $HgJ_2, 2KJ$; jeder Ueberschuss des Quecksilberchlorids bewirkt dann aber eine Fällung von rothem Quecksilberjodid. Ist daher das Jodkalium nicht völlig rein, enthält es andere Salze, so wird diese Fällung früher eintreten, als 1 Mol. Quecksilberchlorid zugesetzt ist, und um so früher, je mehr fremde Salze vorhanden sind. Man kann auf folgende Weise operiren:

Man löst 2·46 g des zu prüfenden Jodkaliums in einem kleinen Becherglase in Wasser.

Man löst ferner 1 g Quecksilberchlorid in so viel Wasser, dass genau 50 CC. Lösung entstehen.

Man gibt nun von der letzteren Lösung nach und nach zu der ersteren, bis eine nach einiger Zeit nicht mehr verschwindende rothe Fällung entsteht, und sieht dann zu, wie viel Cubikcentimeter verbraucht sind. Die verbrauchten Cubikcentimeter mit 2 multiplicirt, ergeben den Procentgehalt an Jodkalium. Sind z. B. 48 ccm der Quecksilberlösung verbraucht worden, so enthält das geprüfte Jodkalium 96 Proc. Jodkalium, also 4 Proc. fremde Salze oder Feuchtigkeit[1]). Wird das Quecksilberchlorid zu 100 ccm gelöst, so zeigen die verbrauchten Cubikcentimeter begreiflich unmittelbar die Procente an Jodkalium an. Es ist aber besser, mit concentrirten Lösungen zu arbeiten. Mohr empfiehlt 3·32 g Jodkalium und eine Lösung von 1·35 g Quecksilberchlorid zu 100 ccm anzuwenden. Es sind dies der hundertste Theil von 2 Mol. Jodkalium und $^1/_2$ Mol. Quecksilberchlorid, die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung zeigen dann ebenfalls unmittelbar Procente Jodkalium an (Lehrbuch der Titrirmethode).

Sehr genau und leicht lässt sich der Gehalt des käuflichen Jodkaliums an reinem Jodkalium durch maassanalytische Bestimmung des Jods ermitteln. Man treibt aus einer gewogenen Menge des Salzes durch Erhitzen mit einer Lösung von Eisenalaun oder Eisenchlorid das Jod aus, so dass dies in einer vorgeschlagenen Lösung von Jodkalium sich löst, und titrirt dann diese Lösung durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, welche auf Jod gestellt ist. Multiplicirt man die so gefundene Menge von Jod mit 1·308, so erhält man die entsprechende Menge von Jodkalium (siehe Jod).

In einem Salze, das trocken ist und das ausser Chlorkalium nicht andere Beimengungen enthält, kann der Gehalt an Jodkalium auch durch

---

[1]) Bei einer Prüfung, welche Otto nach dieser Methode ausführte, wurde der Gehalt an Jodkalium in einem käuflichen Salze zu 97 Proc. gefunden. Als das Salz, mit dem gleichen Gewichte Chlorkalium gemengt, der Prüfung unterworfen wurde, zeigte sich der Gehalt zu 48·6 Proc. Die beiden Versuche stimmten also sehr gut. So wenig genau, wie Einige behauptet haben, ist die Methode nicht, aber sie steht wohl der Liebig'schen Prüfungsmethode des Cyankaliums und der Blausäure mit Silberlösung nach.

indirecte Analyse ermittelt werden. Eine Silberlösung, welche 1·7 g salpetersaures Silber enthält, wird durch 100 Vol. einer Lösung, worin sich 1·66 g Jodkalium befinden, vollständig zersetzt, während 45 Vol. einer Lösung dazu ausreichen, welche in 100 Vol. 1·66 g Chlorkalium enthält. Man löst also 1·66 g des zu prüfenden Salzes zu 100 Vol. (ganzen oder halben Cubikcentimetern) und gibt dann die Lösung so lange zu einer verdünnten Lösung von 1·7 g salpetersaurem Silber, die sich in einer Flasche befindet (damit man schütteln kann), bis nicht mehr Fällung stattfindet, bis also die durch Schütteln geklärte Flüssigkeit durch einen Tropfen der in der Maassröhre enthaltenen Lösung nicht mehr getrübt wird. Bezeichnet man die verbrauchten Volumina der Lösung mit v, so erfährt man den Gehalt an Jodkalium (p) in dem Salze durch die Formel:

$$p = 181{\cdot}47 - \frac{8147{\cdot}26}{v}.$$

Chlorjod-Chlorkalium. — Formel: KCl, JCl_3. — Moleculargewicht = 308·1.

Diese von Filhol entdeckte Verbindung entsteht beim Vermischen der wässerigen Lösung der Componenten oder beim Einleiten von Chlor in eine warme und mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von 1 Thl. Jodkalium in 2 Thln. Wasser. Auch bildet sie sich beim Lösen von 1 Thl. jodsaurem Kalium bei 40 bis 50° in 8 Thln. Salzsäure von 1·176 specifischem Gewicht und langsamen Erkaltenlassen:



$$KJO_3 + 6\,HCl = KCl, JCl_3 + 3\,H_2O + Cl_2.$$

Es bildet glänzende, goldgelbe, schief rhombische Säulen, welche nach Chlor riechen, beim Erhitzen in Chlor, Chlorjod und Chlorkalium zerfallen und von Wasser unter Bildung von jodsaurem Kalium zersetzt werden. Aether entzieht den Krystallen nach Filhol [1]) das Chlorjod.

Kaliumtrijodid, KJ_3. Eine gesättigte Auflösung von Jodkalium nimmt, nach Baup, doppelt so viel Jod auf, als mit dem Kalium verbunden ist. Die Lösung, welche schwarzbraun, im reflectirten Lichte metallglänzend ist, enthält Dreifach-Jodkalium, KJ_3, welches sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in langen, fast schwarzen Nadeln abscheidet, die ein specifisches Gewicht von 3·498 haben und bei 45° schmelzen [2]). Durch Wasser wird die Lösung sowohl als das feste Salz leicht zersetzt unter Abscheidung der Hälfte des gelösten Jods, so dass man ein Zweifach-Jodkalium, KJ_2, in Lösung annehmen kann [3]). Durch Schütteln mit Aether oder Schwefelkohlenstoff wird der Lösung fast alles gelöste Jod entzogen (vergl. 1. Abth., S. 438). Auch eine weingeistige Lösung von Jodkalium nimmt Jod unter Bildung von Kaliumtrijodid auf und diese Lösung scheint beständiger zu sein, als die wässerige (Jörgensen [4]).

Fluorkalium. — Formel: KFl. — Moleculargewicht = 58·13. — In 100: K = 67·31, Fl = 32·69.

Man erhält dies Salz, wenn man wässerige Fluorwasserstoffsäure in einer Schale von Platin oder Silber mit kohlensaurem Kalium nicht völlig

---

[1]) J. Pharm. 25, 433 u. 506. — [2]) Johnson, Chem. Soc. J. 1877, 1, 249. — [3]) Bezüglich der Löslichkeit des Jodkaliums vergl. 1. Abth., S. 467. — [4]) J. pr. Chem. [2] 2, 347.

neutralisirt, die Lauge zur Trockne eindampft und den Rückstand bis zum Verjagen der überschüssigen Säure glüht. Es ist schmelzbar, zerfliesst an der Luft, schmeckt scharf salzig und reagirt alkalisch. Die Lösung greift Glas an und gibt mit Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure. Wird dieselbe in sehr flachen Gefässen bei 35° bis 40° C. verdampft, so schiessen wasserfreie Krystalle an, ähnlich dem Kochsalz, die aber an der Luft äusserst schnell zerfliessen (Berzelius). Das specifische Gewicht derselben ist 2·454 (Boedeker). Eine sehr concentrirte wässerige Lösung kann, nach H. Rose, eine strahlige Krystallisation von einem Salze liefern, das 2 Mol. (39 Proc.) Wasser enthält, und übergiesst man die wässerige Lösung mit Weingeist, so schiessen in dem Maasse, als ihr dadurch Wasser entzogen wird, dieselben Krystalle an.

Fluorwasserstoff-Fluorkalium, saures Fluorkalium, saures flusssaures Kalium: KFl, HFl, bildet sich, wenn man eine Lösung von Fluorkalium mit der hinreichenden Menge von wässeriger Fluorwasserstoffsäure versetzt, wenn man wässerige Fluorwasserstoffsäure in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und dann mit dem anderen Theile vermischt, oder beim Verdampfen einer Lösung von Fluorkalium in Essigsäure. Beim Abdampfen der Lösung bis zur Krystallisation, in Platingefässen, erhält man das Salz in breiten, sich durchkreuzenden Blättern so angeschossen, dass die Mutterlauge davon ganz absorbirt ist. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in flachen Gefässen bilden sich rechtwinkelige vierseitige Tafeln, und in tieferen Gefässen entstehen Würfel. Das Salz ist wasserfrei, löst sich leicht in reinem Wasser, sehr schwierig in Wasser, welches Fluorwasserstoffsäure enthält, und gibt beim Erhitzen bis zum Glühen reine Fluorwasserstoffsäure, mit Zurücklassung von Fluorkalium (1. Abth., S. 502). Mit dem sechsfachen Gewichte Bleioxyd erhitzt, entweichen 11·6 Proc. Wasser, entstanden aus dem Wasserstoffe des Salzes und dem Sauerstoffe des Oxyds (Berzelius).

Unterchlorigsaures Kalium, Kaliumhypochlorit, KClO. Eine Lösung des Salzes kann durch Neutralisiren einer Unterchlorigsäure-Lösung mit Kalilauge erhalten werden (siehe unterchlorige Säure). — In fester Gestalt ist das Salz nicht bekannt, weil es beim Eindampfen seiner Lösung zersetzt wird, wenigstens zum grössten Theil; es entstehen Chlorsäure-Salz und Chlorid; 3 KClO können zerfallen in $KClO_3$ und 2 KCl. Die Zersetzung ist indess nicht so einfach, da auch Sauerstoffgas frei wird; wahrscheinlich zerfällt ein Theil des Salzes geradeauf in Chlorkalium und Sauerstoff.

Die Lösung des Salzes riecht nach der Säure, weil diese schon durch die Kohlensäure der Luft deplacirt wird. Sie wirkt, wenn sie vollkommen neutral ist, nur langsam und schwach bleichend, sehr stark bleichend aber nach Zusatz von verdünnten Sauerstoffsäuren, z. B. Schwefelsäure und Salpetersäure, welche die unterchlorige Säure frei machen. Setzt man Salzsäure im Ueberschusse zu der Lösung, so wird Chlor frei, indem die abgeschiedene unterchlorige Säure und die Salzsäure sich wechselseitig zersetzen ($KClO + 2HCl = KCl + H_2O + Cl_2$).

Gibt man zu einem kalt bereiteten Wasserauszuge aus Chlorkalk eine Lösung von kohlensaurem Kalium, so lange dadurch noch ein Nieder-

schlag hervorgebracht wird, so ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalium und Chlorkalium. Der Auszug aus Chlorkalk enthält nämlich unterchlorigsaures Calcium und Chlorcalcium und diese beiden Salze setzen sich mit dem kohlensauren Kalium um. Eine so bereitete Lösung kann in den meisten Fällen die reine Lösung des Salzes vertreten. Bei vorsichtigem Zugeben einer stärkeren Sauerstoffsäure zu der Lösung wird erst das Unterchlorigsäure-Salz zersetzt, also unterchlorige Säure frei, mehr Säure wirkt dann auch auf das Chlorkalium, macht Salzsäure frei, welche aber sogleich mit der unterchlorigen Säure sich zersetzt, so dass Chlor in Lösung kommt (siehe oben).

Leitet man in nur mässig starke, kalte Kalilauge Chlorgas, so entsteht ebenfalls eine Lösung, welche unterchlorigsaures Kalium und Chlorkalium enthält:



$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O.$$

Leitet man in eine kalte Lösung von kohlensaurem Kalium (1 Thl. Salz, 6 bis 10 Thle. Wasser) Chlor, so entsteht freie unterchlorige Säure und Chlorkalium:



$$K_2CO_3 + H_2O + 2Cl_2 = 2KCl + 2HOCl + CO_2.$$

Zuerst wird alle Kohlensäure unter Bildung von doppeltkohlensaurem Salz zurückgehalten, erst wenn die Hälfte des kohlensauren Kaliums zersetzt, beginnt sich die Kohlensäure zu entwickeln. Die erhaltene starkbleichende Flüssigkeit hat den Namen *Eau de Javelle*, Javelle'sche Lauge, Chlorkalilösung, Bleichkalilösung.

Den Namen *Eau de Javelle* führt sie davon, weil sie zuerst zu Javelle bei Paris dargestellt wurde; den Namen Chlorkalilösung davon, weil man ihre bleichende Wirkung, wie die aller analogen bleichenden Verbindungen, einer Verbindung von Kali und Chlor zuschrieb.

Chlorigsaures Kalium, $KClO_2$, ist schon 1. Abth., S. 363, beschrieben. Nach einer neueren Untersuchung von K. Garzarolli-Thurnlackh[1]) existirt ein Chlortrioxyd nicht, dagegen ist die Existenz der chlorigsauren Salze nicht zu bezweifeln. Dieselben werden durch Einwirkung der Base auf wässerige Unterchlorsäurelösung erhalten und durch Alkohol von dem gebildeten chlorsauren Salze getrennt.

Chlorsaures Kalium, *Kali chloricum*. — Formel: $KClO_3$. — Moleculargewicht = 122·59 (Stas, O = 16). — In 100: K_2O = 38·44, Cl_2O_5 = 61·56.

Dieses in Tafeln oder Blättchen krystallisirende, in heissem Wasser weit mehr als in kaltem Wasser lösliche Salz wurde zuerst von Berthollet als das Salz einer eigenthümlichen Säure erkannt. Das Chlor galt damals für oxydirte Salzsäure; Berthollet hielt das Salz für das einer Säure, die reicher an Sauerstoff sei, als die oxydirte Salzsäure, und nannte es deshalb überoxydirt salzsaures Kali (*Kali muriaticum hyperoxygenatum*); Gay-Lussac, dem es gelang, die Säure des Salzes darzustellen, gab ihm, der Chlortheorie gemäss, den Namen chlorinsaures Kali.

Während durch Einleiten von Chlorgas in verdünnte Kalilauge oder in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kalium eine Flüssigkeit entsteht,

---

[1]) Ann. Chem. **209**, 184, 203.

worin sich neben Chlorkalium vorzugsweise unterchlorigsaures Kalium oder unterchlorige Säure befindet (siehe unterchlorigsaures Kalium), scheidet sich beim Einleiten von Chlorgas in concentrirte Kalilauge oder in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium, namentlich wenn man dieselben erwärmt anwendet, chlorsaures Kalium in Krystallen aus. Erhitzt man die Flüssigkeit, wenn das Chlor nicht mehr aufgenommen wird, einige Zeit lang zum Sieden, so ist in derselben nur Chlorkalium und chlorsaures Kalium enthalten, welches letztere beim Erkalten krystallisirt, während das erstere gelöst bleibt, wenn die alkalische Lösung nicht zu concentrirt genommen wurde.

Die Wirkung des Chlors auf die Kalilauge pflegt man in diesem Falle mit der Wirkung des Jods auf Kalilauge zu vergleichen (S. 97): $6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O$, aber die weit grössere Beständigkeit des unterchlorigsauren Kaliums, gegenüber derjenigen des unterjodigsauren Kaliums, bringt eine erhebliche Verschiedenheit hervor. Mögen auch bedeutendere Concentration und höhere Temperatur der alkalischen Flüssigkeit die unmittelbare Bildung einer grösseren Menge von chlorsaurem Kalium veranlassen, es entsteht stets doch gleichzeitig eine erhebliche Menge von Unterchlorigsäure-Salz, das erst später, theils wohl durch die oxydirende Wirkung, welche Chlor auf oxydirbare Körper bei Gegenwart von Wasser ausübt, theils durch die zerlegende Wirkung der anhaltenden, schliesslich zum Siedepunkte gesteigerten Temperatur, in Chlorsäure-Salz umgewandelt wird.

Noch verwickelter muss der Process bei der Einwirkung von Chlor auf die Lösung von kohlensaurem Kalium sein, indem auch hier, ungeachtet hoher Temperatur der Lösung, eine erhebliche Menge von freier unterchloriger Säure in die Flüssigkeit kommt, so dass diese Säure reichlich abdunstet.

Mackenzie[1]) behauptete früher, dass nur chlorsaures Kalium, kein Chlorkalium entstehe, wenn man mit dem Chlorgase gleichzeitig Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft in die alkalische Lösung treten lasse. Dies ist jedoch nicht der Fall, es entweicht im Gegentheil während des Processes Sauerstoffgas (Otto[1]), und diese Sauerstoffentwickelung lässt eben den Process noch dunkel erscheinen. Möglich dass ein Theil des unterchlorigsauren Kaliums geradeauf in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt.

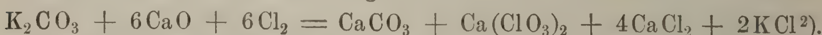
In früherer Zeit wurde das chlorsaure Kalium durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Kalium dargestellt; jetzt wird dieser Weg zur Darstellung nur betreten, um die Entstehung des Salzes zu zeigen. Man löst gereinigte Pottasche in $2^1/_2$ bis 3 Thln. Wasser, oder bereitet mit kaltem Wasser einen entsprechend concentrirten, etwa 30^0 B. zeigenden Auszug aus Pottasche, erwärmt die Lösung oder den Auszug auf ungefähr 45^0 C. und leitet in dieselben das gewaschene Chlorgas durch ein Gasleitungsrohr, welches wenigstens im unteren Theile so weit sein muss, dass es von sich ausscheidendem Salze nicht verstopft wird. Anfangs geht die Kohlensäure, welche bei der Einwirkung des Chlors auf einen Theil des kohlensauren Kaliums abgeschieden wird, an den noch unzersetzten Theil dieses Salzes und verwandelt

[1]) Pharm. Centr. 1839, 727.

diesen in zweifach kohlensaures Kalium; später wird, unter starkem Aufbrausen, auch dies Salz zersetzt. Die Flüssigkeit färbt sich meistens röthlich von entstehendem übermangansaurem Kalium, weil die Pottasche fast nie frei ist von Manganverbindungen, und wird das Chlorgas ungewaschen in die Flüssigkeit geleitet, so ist die Färbung bedeutend, weil dann Mangan aus dem Gasentbindungs-Apparate in die Flüssigkeit kommt. Das Chlorgas wird so leicht und vollständig absorbirt, dass eine Belästigung durch das Gas nicht stattfindet, und geht das Gas endlich unabsorbirt hindurch, so ist der Process beendet. Man erhitzt dann die Flüssigkeit, aus welcher schon etwas chlorsaures Kalium auskrystallisirt sein wird, zum Sieden, nachdem man sie zweckmässig zuvor mit ein wenig Kalilauge oder Kalihydrat schwach alkalisch gemacht hat, um die freie unterchlorige Säure zu binden, filtrirt sie siedend heiss und stellt sie kalt, worauf dann das chlorsaure Kalium krystallisirt. Durch Umkrystallisiren ist das Salz leicht von anhängendem Chlorkalium zu befreien. Aus der Mutterlauge wird nur noch wenig des Chlorsäure-Salzes durch Verdampfen gewonnen; sie gibt das Chlorkalium. Man erhält an Chlorsäure-Salz 20 und einige Procente vom angewandten kohlensauren Kalium.

Graham[1]) empfahl, das Chlorgas auf ein inniges Gemenge aus gleichen Aequivalenten kohlensaurem Kalium und Kalkhydrat wirken zu lassen, von welchem das Gas sehr begierig und unter bedeutender Erhöhung der Temperatur aufgenommen wird. Nach beendeter Sättigung des Gemenges ist der Kalk in kohlensaures Calcium verwandelt, das kohlensaure Kalium in Chlorkalium und chlorsaures Kalium: $6\,K_2CO_3 + 6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = 6\,CaCO_3 + 10\,KCl + 2\,KClO_3 + 6\,H_2O$. Man zieht das gesättigte Gemenge mit siedendem Wasser aus und lässt krystallisiren. Wegen der beträchtlichen Wärmeentwickelung beim Einwirken des Chlors auf das Gemenge von Kalk und kohlensaurem Kalium bildet sich nur wenig Unterchlorigsäure-Salz; man kann dies vollständig in Chlorsäure-Salz verwandeln, wenn man das gesättigte Gemenge vor dem Behandeln mit Wasser noch mässig erhitzt.

Die Bereitung des chlorsauren Kaliums nach vorstehendem Verfahren ist dadurch sehr kostspielig, dass der grösste Theil des angewandten kohlensauren Kaliums in Chlorkalium verwandelt wird, ein Salz, das einen sehr geringen Handelswerth hat. Es ist daher sehr wichtig, dass nach Liebig dieser Theil des kohlensauren Kaliums durch Kalk ersetzt werden kann. Wird nämlich Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Kalium geleitet, zu welcher so viel Kalkhydrat gegeben ist, dass auf 1 Mol. des Salzes 6 Mol. Kalk kommen (6 Mol. Kalk mit Wasser zu dünnem Brei gelöscht und 1 Mol. kohlensaures Kalium dazu), so resultirt eine Lösung, welche im Wesentlichen die Bestandtheile von 1 Mol. chlorsaurem Calcium, 4 Mol. Chlorcalcium und 2 Mol. Chlorkalium enthält, und es bleibt 1 Mol. kohlensaures Calcium ungelöst:


$$K_2CO_3 + 6\,CaO + 6\,Cl_2 = CaCO_3 + Ca(ClO_3)_2 + 4\,CaCl_2 + 2\,KCl$$ [2]).

Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt chlorsaures Kalium aus, weil sich das chlorsaure Calcium und das Chlorkalium, in Folge der Schwerlöslich-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **41**, 306. — [2]) Der Process verläuft, wie früher angegeben, nicht genau so, aber das wesentliche Resultat kann so veranschaulicht werden.

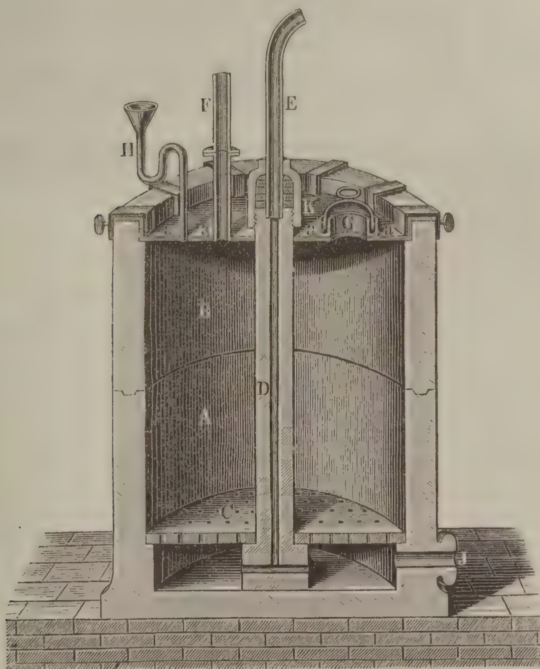
keit des chlorsauren Kaliums, umsetzen: $Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = 2\,KClO_3 + CaCl_2$. Man erkennt, dass auf diese Weise die $^5/_6$ des kohlensauren Kaliums erspart werden, für welche man früher das Aequivalent an Chlorkalium wieder erhielt.

Dasselbe Resultat wird begreiflich erzielt, wenn man bei dem Graham'schen Verfahren der Bereitung des Salzes auf 1 Mol. kohlensaures Kalium nicht 1 Mol. Kalk, sondern 6 Mol. Kalk anwendet.

Berücksichtigt man, dass in diesen Fällen das chlorsaure Kalium das Umsetzungsproduct des chlorsauren Calciums und des aus dem kohlensauren Kalium entstandenen Chlorkaliums ist, so leuchtet ein, dass man anstatt des kohlensauren Kaliums unmittelbar das billigere Chlorkalium nehmen kann, dass man also kohlensaures Kalium gar nicht nöthig hat. Leitet man nämlich Chlorgas in einen dünnen Brei aus 6 Mol. Kalkhydrat und 2 Mol. Chlorkalium, erhitzt man den gesättigten Brei zum Sieden und filtrirt, so krystallisirt chlorsaures Kalium aus ($6\,Ca(OH)_2 + 2\,KCl + 6\,Cl_2 = 2\,KClO_3 + 6\,CaCl_2 + 6\,H_2O$). Es macht natürlich keinen Unterschied, wenn man dem dünnen Kalkbrei nicht das Chlorkalium zugibt, sondern wenn man das Chlorgas in den Kalkbrei leitet und der entstandenen siedend heissen Lösung von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium das Chlorkalium zugibt. Dies von Liebig zuerst empfohlene, sehr billige Verfahren der Darstellung des chlorsauren Kaliums ist es nun, was man bei der fabrikmässigen Gewinnung des Salzes jetzt allgemein befolgt.

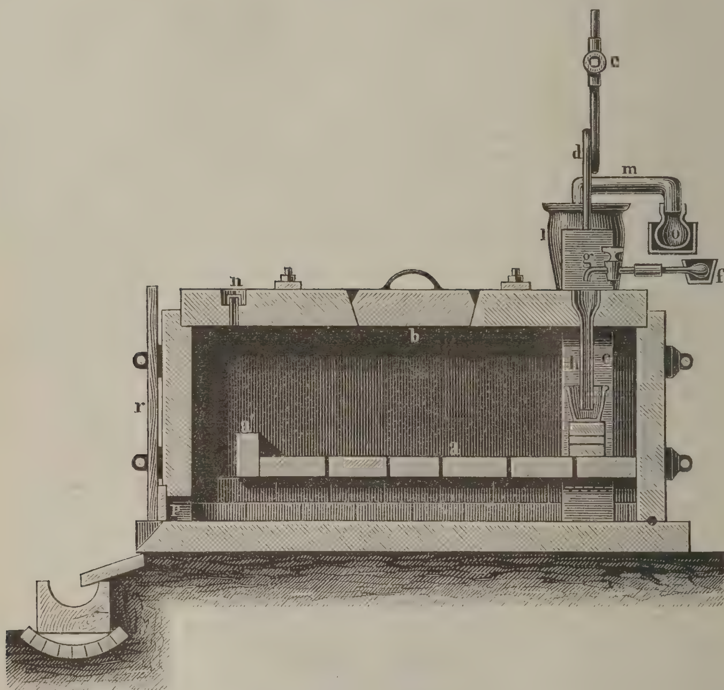
Zur Entwickelung des Chlors können die 1. Abth., S. 293, beschriebenen Gefässe aus Steinzeug dienen. Zweckmässiger ist der in Fig. 17

Fig. 17.



abgebildete Apparat. Derselbe, aus Sandsteinblöcken durch Aushöhlen hergestellt, ist etwa 2 m hoch und 1 m weit und in zwei Stücken, *A* und *B*, gemacht, welche in der Mitte durch einen mit Thonölkitt gedichteten Falz verbunden sind. 15 cm über dem Boden befindet sich die durchlöcherte Platte *C*, die zur Aufnahme des Braunsteins in Stücken dient. *D* ist das Dampfrohr, durch *E* mit der Hauptleitung verbunden, *a a* der aus Blei gefertigte Deckel, *F* Chlorgasrohr, *G* Mannloch, *H* Salzsäure-Trichterrohr, *J* mit einem Holzpfropfen zu verschliessende Oeffnung zum Ablassen der Manganlauge. In England wird der in den Figuren 18 u. 19 abgebildete

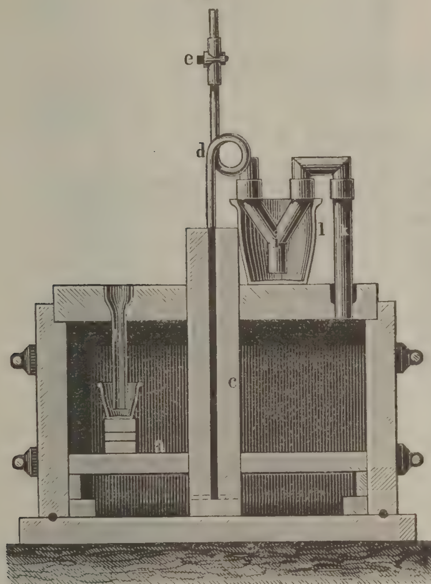
Fig. 18.



Apparat seit Einführung des Weldon-Verfahrens der Braunsteinregeneration (1. Abth., S. 295) angewandt. Der aus getheerten Sandsteinplatten hergestellte Trog hat bei *a* einen aus dicht an einander liegenden Sandsteinschwellen bestehenden Rost zur Aufnahme des Braunsteins und ist bei *g* mit dem viereckigen Steinrohre *c* versehen, welches durch den Rost hindurchgeht und erst unterhalb desselben drei nach unten mündende Seitenbohrungen besitzt. Dieses Rohr steht oben mit dem eingekitteten Bleirohre *d* in Verbindung, welches hinter dem Hahne *e* in ein eisernes Dampfrohr übergeht. Die Schlinge des Rohres *d* füllt sich nach dem Abstellen des Dampfes sofort mit condensirtem Wasser, da der Hahn *e* nie ganz dicht hält, und bewahrt dadurch den Hahn *e* längere Zeit vor Corrosion durch das Chlorgas. Die Salzsäure fliesst aus dem Hauptrohre *f* vermittelst einer Abzweigung mit dem Thonhahne *g* durch das Thonrohr *h* ein, welches in

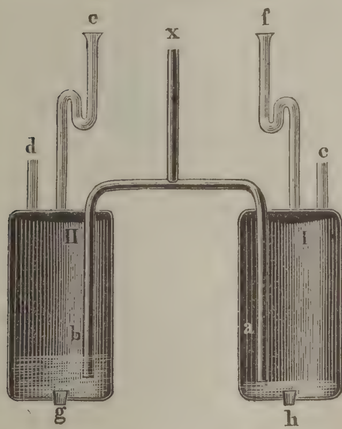
einem irdenen Topfe steht, so dass sich darin ein Säureverschluss bildet und kein Chlorgas zurücksteigen kann. *n* dient zum Messen des Säurestandes, *b* ist das Mannloch, *k* ein 75 mm weites Thonrohr zum Entweichen des Chlorgases. Die beliebige Aus- und Einschaltung jedes Entwicklers von der Hauptleitung *o* wird durch das Y-förmige, unten offene Rohr *i* bewirkt, das in einem grossen irdenen Topfe *l* steht. Der eine Schenkel von *i* steht mit *k*, der andere mittelst des Bogenstückes *m* mit dem Hauptrohre *o* in Verbindung. Wenn in den Topf *l* Wasser bis über die Vereinigungsstelle der Schenkel von *i* eingegossen wird, so ist der Entwickler von der Hauptleitung abgesperrt und kann gereinigt und gefüllt werden; lässt man dagegen das Wasser in *l* durch einen Heber oder Bodenhahn theilweise ablaufen, so kann das Gas hindurchpassiren und der Entwickler ist eingeschaltet. Das untere Ende von *i* muss stets durch Wasser abgesperrt sein.

Fig. 19.



Die Einwirkung des Chlorgases auf die Kalkmilch erfolgt von der Oberfläche der letzteren aus, weshalb dieselbe durch eine mechanische Rührvorrichtung stets erneuert werden muss. Die anzuwendenden Apparate sind durch die Figuren 20 u. 21 (a. f. S.) erläutert. Man wendet gewöhnlich zwei Absorptionsapparate, *A* und *B* (Fig. 21), an, in welche abwechselnd das Gas eintritt. Um dem Gasstrome bequem die gewünschte Richtung zu geben, passirt derselbe zunächst den Apparat Fig. 20, in welchen er durch *x* eintritt. Wie aus der Figur zu ersehen, kann man durch Ein- oder Auslaufen von Wasser in die Cylinder I und II leicht bewirken, dass der Gasstrom durch *a* oder *b* austritt und dann durch *c* oder *d* weiter geht. In der Figur ist *b* durch Wasser gesperrt, so dass das Gas durch *a* und von da durch *c* entweichen muss.

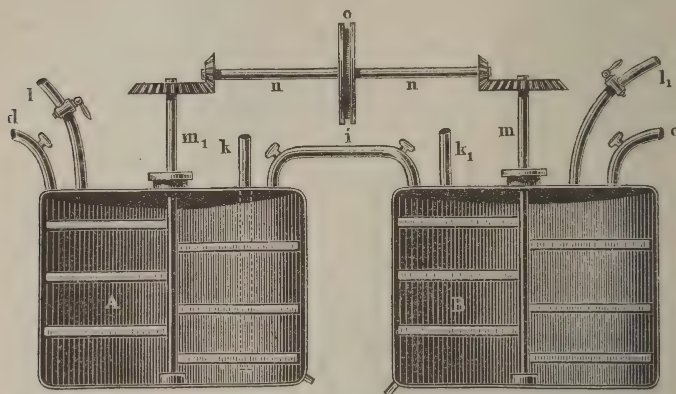
Fig. 20.



Die Absorbirer sind Cylinder aus starkem Blei, *A* und *B*, bei welchen *c* und *d* die Leitungsrohre für Chlorgas (entsprechend den aus I und II

austretenden Röhren), i das Communicationsrohr für Chlorgas zwischen A und B, k und k_1 Ausführungsrohre in den Schornstein mit Wasserventilen, l und l_1 Dampfrohre, m und m_1 eiserne, mit Blei überzogene

Fig. 21.



Rührvorrichtungen sind, welche von der gemeinschaftlichen Welle n aus in Bewegung gesetzt werden.

Der Kalk wird mit Wasser zu einem zarten Brei gelöscht und dieser mit Wasser zu Kalkmilch verdünnt. Die Menge des Kalks muss zu der des Wassers in einem bestimmten Verhältnisse stehen, so dass die resultirende Calciumchloratlösung 16⁰ oder höchstens 17⁰ B. (kalt gemessen) zeigt. Die Kalkmilch wird durch vermittelst der Rohre l und l_1 eingeleiteten Dampf auf 50 bis 60⁰ erhitzt; durch die Einwirkung des Chlors steigt dann die Temperatur bis fast zum Siedepunkte. Ungeachtet der hohen Temperatur entsteht neben chlorsaurem Calcium stets unterchlorigsaures Calcium. Sobald das Chlor nicht mehr aufgenommen wird, lässt man die trübe Flüssigkeit in einen Behälter von Blei, oder mit Blei ausgefüttert, zur Ablagerung des Ungelösten. Die geklärte Flüssigkeit verdampft man in Bleipfannen auf 25⁰ bis 30⁰ B., wobei das Unterchlorigsäure-Salz vollständig in Chlorsäure-Salz verwandelt wird, dann setzt man das Chlorkalium, in heissem Wasser gelöst, hinzu, verdampft noch etwas und lässt krystallisiren. Die Menge des zuzusetzenden Chlorkaliums ergibt sich aus dem Gehalte der Lösung an Calciumchlorat, der durch Titration mit Eisenvitriol und Chamäleonlösung bestimmt wird. Gewöhnlich setzt man einen kleinen Ueberschuss von Chlorkalium (etwa 3 Proc.) zu. Wie oben gesagt, kann man auch der Kalkmilch sogleich das Chlorkalium zusetzen, die geklärte Flüssigkeit eindampfen u. s. w. In einigen Fabriken verdampft man zur Trockne (in Bleipfannen), löst den Rückstand in siedendem Wasser und lässt dann krystallisiren [1].

Ein von Lunge [2] beschriebener und zur Fabrikation im grossen Maassstabe dienender Apparat ist in den Figuren 22 und 23 abgebildet. Es sind hierbei $A'A''A'''$ die gusseisernen Absorptionscylinder, B das Hauptgasrohr, C ein Reservecylinder, D Rückgangsrohr für Gas, EE die

---

[1] Dingl. pol. J. **118**, 424. — [2] Handbuch der Sodaindustrie **2**, 884.

Fig. 22.

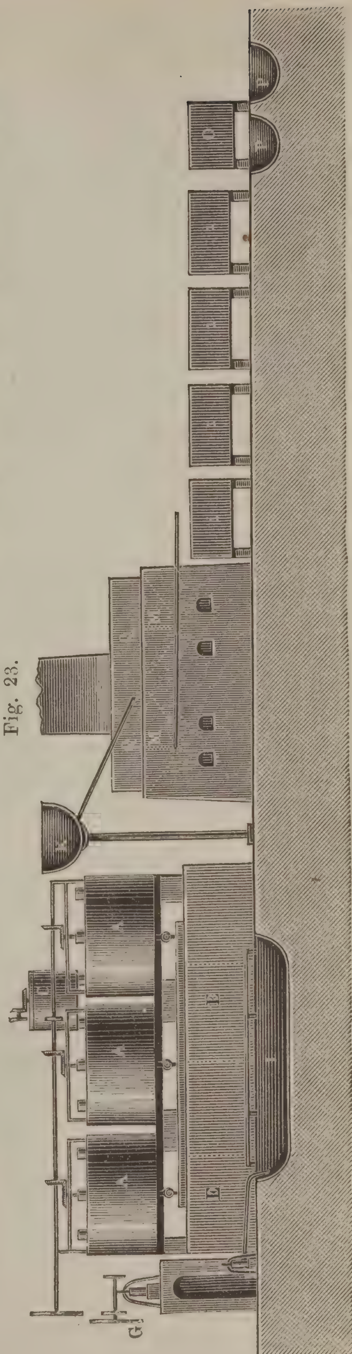
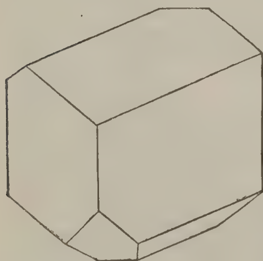


Fig. 23.

Absatzkästen für Calciumchlorat; *G* Dampfmaschine, *H* Pumpe für Chloratlauge, *L* dergleichen für Waschwasser, *MM* Abdampfpfannen für Chloratlauge; *ii* Krystallisirgefässe für Rohsalz; *OO* Abtropfkästen für dasselbe; *PP* Schlammfänge zum Auffangen von mitgerissenem Salze beim Ablassen der Mutterlauge, *Q* durch die Abhitze der Pfannen *MM* geheizte Pfannen zum Auflösen von Krusten, Schlamm u. s. w. von Kaliumchlorat, dessen Lösung direct in die Pfanne *M* zurücklaufen soll. Man kann vermittelst dieses Apparates 350 bis 400 kg Kaliumchlorat täglich fabriziren.

Wird Chlorkalk mit Wasser zu einem zarten Blei verrieben, dieser erhitzt und zur Trockne verdampft, um das unterchlorigsaure Calcium in chlorsaures Calcium zu verwandeln, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgezogen und der concentrirte Auszug mit $^1/_{10}$ vom Gewichte des Chlorkalks gelöstem Chlorkalium versetzt, so krystallisirt beim Erkalten das chlorsaure Kalium. Chlorkalk, welcher durchs Alter an Bleichvermögen bedeutend verloren hat, in Folge der Umwandlung des unterchlorigsauren Calciums in chlorsaures Calcium, kann auf diese Weise verwerthet werden (Liebig).

Fig. 24.



Das chlorsaure Kalium krystallisirt zwei- und eingliedrig (monoklinometrisch) (Fig. 24); es tritt bei nicht zu langsamem Erkalten seiner Lösung in Tafeln oder Blättchen auf, welche wasserfrei und luftbeständig sind. Sie zeigen in der Flüssigkeit, worin sie sich bilden, ein schönes Farbenspiel. Das specifische Gewicht des Salzes ist nach Kremers 2·35, nach Joule und Playfair 2·326 bis 3·9°. Es schmeckt herbe, kühlend, unangenehm, salpeterähnlich und gehört zu den Salzen, deren Löslichkeit in Wasser mit der Temperatur rasch steigt. Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser:

bei 0° C.	. . . .	3·3 Thle.
„ 15°	. . . .	6 „
„ 35°	. . . .	12 „
„ 50°	. . . .	19 „
„ 75°	. . . .	36 „
„ 104·8°	. . . .	60 „

Die letzte Temperatur ist der Siedepunkt der gesättigten Lösung. Das specifische Gewicht der Lösung ist nach Versuchen von Kremers[1]) und Gerlach's[2]) Berechnung bei 19·5° und einem Gehalt an

1 Proc. $KClO_3$	. . .	1·007
2 „ „	. . .	1·014
3 „ „	. . .	1·020
4 „ „	. . .	1·026
5 „ „	. . .	1·033
6 „ „	. . .	1·039
7 „ „	. . .	1·045
8 „ „	. . .	1·052
9 „ „	. . .	1·059
10 „ „	. . .	1·066.

[1]) Pogg. Ann. **96**, 62. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **8**, 290.

Die Lösung des Salzes in Wasser erfolgt unter Temperaturerniedrigung. In absolutem Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in 120 Thln. Weingeist von 83 Proc. bei 16°.

Das Salz schmilzt nach Pohl [1]) bei 334°, nach Carnelley [2]) bei 359° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur (352° nach Pohl) unter Entwickelung von Sauerstoffgas; bei einem gewissen Punkte der Zersetzung, nämlich dann, wenn die schmelzende Masse zähflüssig geworden ist, besteht der Rückstand aus Chlorkalium und überchlorsaurem Kalium (siehe dies); bei fortgesetztem stärkerem Erhitzen verliert aber auch das letztere Salz den Sauerstoff, und es bleibt nur Chlorkalium zurück.

Das chlorsaure Kalium ist namentlich bei erhöhter Temperatur ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Holzkohle und Schwefel in Stückchen, so wie Phosphor, verbrennen auf dem schmelzenden Salze mit intensivem Lichte. Phosphor darf für den Versuch nur in nadelknopfgrossen, völlig trocknen Stücken angewandt werden. Auch gepulverte Metalle, wie Antimon, Eisen, und organische Körper, wie Zucker, verbrennen lebhaft (Böttger).

Mischt man dem Salze die brennbaren Körper bei, was sehr vorsichtig geschehen muss (siehe unten), so brennen natürlich die angezündeten Gemische sehr lebhaft ab, und werden dem Gemische Substanzen zugesetzt, welche die Flammen färben, so zeigen sich die Färbungen sehr schön (Buntfeuer). Auch durch concentrirte Schwefelsäure werden solche Gemische entzündet; berührt man z. B. ein Gemisch aus chlorsaurem Kalium und Zucker (oder Schwefel, Schwefelantimon u. s. w.) mit einem Glasstabe, an welchem sich ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure befindet, so tritt augenblicklich lebhafte Verbrennung ein (vergl. 1. Abth., S. 368). An der Stelle, wo die Schwefelsäure auf das Gemisch wirkt, wird die so leicht zersetzbare Unterchlorsäure entwickelt (siehe diese), welche das Gemisch entzündet. Sonnenlicht bewirkt ebenfalls bisweilen die Entzündung derartiger Gemische, und manche derselben entzünden sich unter Umständen von selbst, so z. B. das Gemisch aus chlorsaurem Kalium, Schwefel, Kupferchlorid und Calomel (Blaufeuer).

Durch Schlag und durch Reiben explodiren die Gemische aus chlorsaurem Kalium und brennbaren Substanzen ausserordentlich heftig. So explodirt ein Gemisch des Salzes mit Schwefel durch einen Schlag mit dem Hammer mit starkem Knalle; man nehme nur sehr wenig von dem Gemische, der Knall wird sonst dem Ohre gefährlich. Reibt man das Gemisch in einer Porcellanreibschale, so finden hellklingende Explosionen statt, die ungefährlich sind, wenn man nur sehr wenig (nicht über 1 Decigramm) des Gemisches nimmt; bei Anwendung etwas grösserer Mengen wird aber nicht selten die Reibschale zertrümmert und Stücke derselben werden tief in den Tisch geschlagen. Mit Phosphor, anstatt des Schwefels, ist die Explosion noch weit heftiger, der Versuch aber gefährlich.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass bei der Bereitung der Gemische aus chlorsaurem Kalium und brennbaren Substanzen (wie Schwefel, Kohle) die grösste Vorsicht zu beobachten ist. Niemals darf das Salz mit dergleichen Substanzen in einer Reibschale verrieben werden; man muss das Salz für sich zerreiben, zweckmässig unter Befeuchten mit ein wenig Weingeist, das abgetrocknete Pulver dann mit

---

[1]) Wien. Acad. Ber. 6, 587. — [2]) Chem. Soc. J. 1878, 2, 277.

den gepulverten brennbaren Stoffen auf einem Bogen Papier oder auf der Tischplatte mengen.

Auf nassem Wege wirkt das chlorsaure Kalium als kräftiges Oxydationsmittel, wenn man es mit mässig verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure zusammenbringt, wodurch Säuren des Chlors oder Chlor selbst frei werden. Phosphor wird durch Kochen mit der Lösung des Salzes oxydirt (Slater[1]).

Die Reinheit des Salzes gibt sich wesentlich schon am Aeusseren zu erkennen. Die häufigste Verunreinigung ist die mit anhängendem Chlorkalium, welche durch Umkrystallisiren beseitigt werden kann, oder dadurch, dass man das zerriebene Salz mit kaltem Wasser wäscht. Auch etwa vorhandenes schwefelsaures Kalium wird so entfernt. Schmilzt man das Salz in einer Glasröhre und wirft eine kleine Menge reiner Zuckerkohle in die Schmelze, so muss diese nach dem Erstarren farblos sein, ist sie röthlich, so enthält das Salz Mangan (Böttger).

Das chlorsaure Kalium erleidet die mannigfachste Verwendung. Es ist ein vorzügliches Material zur Bereitung von Sauerstoffgas und wird in den Laboratorien als kräftiges Oxydationsmittel vielfach verwandt, so bei der Darstellung von übermangansaurem Kalium, bei der Verarbeitung der Platinerze nach Fritzsche, bei gerichtlichchemischen Untersuchungen u. s. w.

Eine sehr bedeutende Menge des Salzes wurde früher zur Fabrikation der allgemein gebräuchlichen Zündhölzchen verbraucht, welche sich durch Aufdrücken auf mit Schwefelsäure benetzen Asbest entzündeten. Die Zündmasse bestand wesentlich aus einem Gemenge von chlorsaurem Kalium und Zucker; wodurch sie entzündet wird, ist oben, auch bei der Unterchlorsäure erläutert. Jetzt sind diese Zündhölzchen mit Recht ausser Gebrauch gekommen.

Auch zu den jetzt gebräuchlichen schwedischen Zündhölzchen wird das chlorsaure Kalium neben Schwefelantimon verwandt. Es ist dies schon in der zweiten Abtheilung, S. 304, bei Phosphor besprochen worden.

Zur Zeit der französischen Revolution wurde in Frankreich versucht, den Salpeter in dem gewöhnlichen Schiesspulver, wenigstens theilweise, durch chlorsaures Kalium zu ersetzen, um ein sehr kräftiges Pulver zu erhalten, indess erwies sich das Pulver bei der Fabrikation und beim Gebrauche zu explosiv. In der That, wenn man aus Schiesspulver den Salpeter mit Wasser auslaugt und den Rückstand feucht mit chlorsaurem Kalium mengt, so ist das trockne Gemenge so leicht durch Reibung entzündlich, dass es gefährlich ist, es aufzubewahren. Früher benutzte man dies Gemenge oder ein ähnliches zur Füllung der Zündhütchen; jetzt dient bekanntlich Knallquecksilber zu diesem Zwecke.

Von Augendre[2]) ist ein Gemisch aus 2 chlorsaurem Kalinm, 1 Zucker, und 1 krystallisirtem Blutlaugensalz als Schiesspulver empfohlen worden. Pohl[3]) hat eine ausführliche Untersuchung über dies weisse Schiesspulver veröffentlicht und empfiehlt es angelegentlich. Das beste Verhältniss der Bestandtheile ist nach demselben: 49 chlorsaures Kalium, 23 Zucker, 28 Blutlaugensalz. Als Vorzüge dieses Schiesspulvers vor dem gewöhnlichen Schiesspulver hebt er hervor, dass es die Gewehre nicht stärker

---

[1]) J. pr. Chem. 60, 247. — [2]) Dingl. pol. J. 115, 379. — [3]) Dingl. pol. J. 159, 427.

angreife als dies, dass es weniger hygroskopisch sei, nicht leicht durch Schlag entzündet werde, sich in ungekörntem Zustande verwenden lasse, kräftiger und billiger sei. Die berechnete Wirkung ist, dass 100 Gewichtstheile schwarzes Pulver durch 60 Gewichtstheile weisses, 100 Vol. des ersteren durch 77·4 Vol. des letzteren ersetzt werden. Andere fanden die angeführten Vorzüge an dem weissen Pulver nicht; es zeigte sich sehr explosiv, griff die Gewehre stark an (Augendre empfahl es aus diesem Grunde nur für Bronzegeschütze) und verschmierte dieselben mehr als das gewöhnliche Pulver.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung erleidet das chlorsaure Kalium in der Feuerwerkerei zur Bereitung von gefärbten Feuerwerkssätzen. Die Zahl der Vorschriften zu solchen ist ausserordentlich gross.

Für Rothfeuer empfiehlt Otto: 40 salpetersaures Strontium, 6 chlorsaures Kalium, 13 Schwefel (gewaschene Schwefelblumen), 2 Kohle. — Oder 40 salpetersaures Strontium, 5 chlorsaures Kalium, 13 Schwefel, 4 Schwefelantimon. Die Mischungen entzünden sich beim Aufbewahren, wenn sie vom Sonnenlichte getroffen werden.

Für Grünfeuer: 30 salpetersaures Baryum, 2 chlorsaures Kalium, 2 Calomel, 4 Schwefel, 1 Kohle.

Für Blaufeuer: 24 Kupferchlorid, 36 chlorsaures Kalium, 1 Calomel, 14 Schwefel. Dies Gemisch entzündet sich beim Aufbewahren von selbst; es darf also nie vorräthig gehalten werden.

Für Weissfeuer (bengalische Flamme) bedarf man des chlorsauren Kaliums nicht; man nehme: 48 Salpeter, $13^1/_4$ Schwefel, $7^1/_4$ Schwefelantimon. — Oder 24 Salpeter, 7 Schwefel, 2 Realgar (indisches Weissfeuer, 2. Ahth., S. 485).

Da der Rauch der vorstehenden Buntfeuer sehr belästigt, wenn die Mischungen zu denselben in geschlossenen Räumen, z. B. in Theatern, abgebrannt werden, so wendet man jetzt in solchen Fällen sehr zweckmässig Mischungen an, welche den belästigenden Rauch nicht verbreiten. Für Rothfeuer sehr geeignet ist ein zusammengeschmolzenes und dann gepulvertes Gemenge aus 3 salpetersaurem Strontium und 1 Schellack, für Grünfeuer ein ebenso bereitetes Gemenge aus 6 salpetersaurem Baryum und 1 Schellack.

Ueberchlorsaures Kalium. — Formel: $KClO_4$. — Moleculargewicht = 138·63. — In 100: K_2O = 34·0, Cl_2O_7 = 66·0.

Dies durch geringe Löslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnete Salz entsteht unter anderem beim Erhitzen von chlorsaurem Kalium und wird auf diese Weise am bequemsten dargestellt (siehe Ueberchlorsäure).

Wenn man aus 100 g chlorsaurem Kalium durch langsames mässiges Erhitzen $6^1/_2$ Liter (8 bis 9 Proc.) Sauerstoffgas austreibt, so ist der Rückstand nur ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kalium und enthält von letzterem 65 bis 66 Proc.

Man erkennt den Zeitpunkt, wo das Erhitzen unterbrochen werden muss, für den Fall, dass man das Sauerstoffgas nicht auffängt oder nicht misst, daran, dass das anfangs dünnflüssige und leicht schmelzende Salz zähflüssig, teigig, schwerer schmelzbar wird. Würde man dann die Temperatur steigern, so würde auch das überchlorsaure Kalium zersetzt werden, der Rückstand würde nur aus Chlorkalium bestehen. Die Tren-

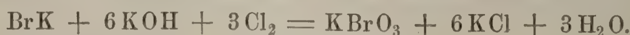
nung der beiden Salze im Rückstande ist wegen der sehr verschiedenen Löslichkeit derselben leicht zu bewerkstelligen. Man löst entweder den Rückstand in siedendem Wasser, worauf dann beim Erkalten der Lösung das überchlorsaure Kalium auskrystallisirt, während das Chlorkalium gelöst bleibt, oder man behandelt den Rückstand, fein zerrieben, mit kaltem Wasser oder laugt ihn in einem Trichter mit kaltem Wasser aus, wodurch das Chlorkalium gelöst wird, mit Zurücklassung des überchlorsauren Kaliums. Durch Umkrystallisiren wird das Salz völlig rein; man erhält an 60 Proc. vom chlorsauren Kalium.

Das überchlorsaure Kalium bildet wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems, vom specifischen Gewicht 2·54 gegen Wasser von 12° (H. Kopp[1]). Es besitzt einen schwachen kühlenden Geschmack und ist in Wasser so wenig löslich, dass man die Ueberchlorsäure als Reagens auf Kali benutzen kann. 1 Thl. des Salzes erfordert nämlich bei 10° C. 88 Thle. Wasser, um gelöst zu werden. Von siedendem Wasser wird es weit reichlicher gelöst. 1 Thl. des Salzes bedarf ungefähr 6 Thle. siedendes Wasser. Nach Muir löst sich das Salz bei 0° in 142·9 Thln., bei 50° in 15·5 Thln. und bei 100° in 5·04 Thln. Wasser. Es krystallisirt aus der Lösung wasserfrei in rhombischen Säulen. Von Weingeist wird es nicht gelöst. Salzsäure wirkt nicht darauf; Spuren von chlorsaurem Kalium geben sich durch eintretende gelbe Färbung beim Aufgiessen der Säure zu erkennen. Schwefelsäure zerlegt das Salz bei ungefähr 140° C.; es destillirt, wenn die Zerlegung in einer Retorte ausgeführt wird, Ueberchlorsäurehydrat über (siehe Ueberchlorsäure). Wie sich schon aus der Bereitung des Salzes ergibt, ist der Sauerstoff darin fester gebunden als in dem chlorsauren Kalium; es entlässt ihn bei ungefähr 400° C. und es bleibt Chlorkalium zurück.

Das Vermischen des Salzes mit brennbaren Stoffen ist deshalb weniger gefährlich als bei dem chlorsauren Kalium, es entstehen aber ebenfalls Explosionen, wenn man die Gemische (z. B. mit Schwefel und Zucker) heftig schlägt oder stösst.

In neuerer Zeit hat man das überchlorsaure Kalium in der Feuerwerkerei als Ersatz für das gefährlicher zu handhabende und zu Selbstentzündungen Veranlassung gebende chlorsaure Kalium angewandt. Die mit ihm dargestellten Feuerwerkssätze zeigen, wegen des grösseren Sauerstoffgehalts des Salzes, grösseren Glanz und stärkeres Licht.

Bromsaures Kalium. — Formel: $KBrO_3$. — Moleculargewicht = 167·13. — In 100: $K_2O = 28{\cdot}2$, $Br_2O_5 = 71{\cdot}8$. Das bromsaure Kalium wird bei der Bereitung von Bromkalium als Nebenproduct gewonnen, wie das jodsaure Kalium bei der Darstellung von Jodkalium (S. 97). Es scheidet sich beim Eintragen des Broms in concentrirte Kalilauge aus, da es schwer löslich, und kann durch Behandeln mit Weingeist und Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Am leichtesten erhält man es durch Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von 1 Mol. Bromkalium und etwas weniger als 6 Mol. Kaliumhydroxyd:



$$BrK + 6\,KOH + 3\,Cl_2 = KBrO_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 371.

Man erhitzt zum Vertreiben von freiem Brom oder Chlorbrom und lässt erkalten, worauf ein Theil auskrystallisirt; der Rest wird durch Weingeist gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt (Stas).

Nach Kämmerer bildet es sich auch, wenn chlorsaures Kalium in kleinen Portionen bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen und die berechnete Menge oder etwas weniger Bromkalium eingetragen wird. Die Darstellung misslingt jedoch sehr leicht durch plötzlich eintretende Zersetzung des Salzes.

Das bromsaure Kalium krystallisirt hexagonal und zwar rhomboëdrisch hemiëdrisch (Marignac[1]) und hat ein specifisches Gewicht von 3·271 gegen Wasser von 17·5° nach Kremers, von 3·218 nach Topsoë. Beim Erhitzen auf 350° schmilzt es und Sauerstoffgas beginnt daraus langsam zu entweichen; bald aber durchzieht ein Feuerphänomen die Salzmasse und die Gasentwickelung geht in eine stürmische, explosionsähnliche Zersetzung über (Rammelsberg). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 6·58 (Rammelsberg), bei 17·1° 5·83 Thle. (Pohl[2]), bei

0°	. . . . .	3·11 Thle.
20	. . . . .	6·92 „
40	. . . . .	13·24 „
60	. . . . .	22·76 „
80	. . . . .	33·90 „
100	. . . . .	49·75 „

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist 104° (Kremers). Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Gerlach[3]):

Proc.		Specifisches Gewicht
1	. . . . .	1·009
2	. . . . .	1·016
3	. . . . .	1·024
4	. . . . .	1·031
5	. . . . .	1·039
6	. . . . .	1·046
7	. . . . .	1·054
8	. . . . .	1·062
9	. . . . .	1·070
10	. . . . .	1·079

Durch Chlor wird das Salz unter Abscheidung von Brom nur wenig zersetzt; durch Schwefelwasserstoff entsteht Schwefel, Schwefelsäure, Bromwasserstoff.

Jodsaures Kalium. Die Jodsäure, HJO_3, bildet nicht allein neutrale, sondern auch saure Salze, deren Constitution schon 1. Abth., S. 477, besprochen ist.

Neutrales Salz. — Formel: KJO_3. — Moleculargewicht = 214·13. — In 100: K_2O = 22, J_2O_5 = 78.

Das schwerlösliche Salz kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden.

---

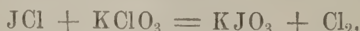
[1]) Ann. chim. [5] 12, 60. — [2]) Wien. Akad. Ber. 6, 595. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 8, 290.

Es scheidet sich aus einer mit kohlensaurem Kalium bei Siedhitze neutralisirten Lösung von Jodsäure beim Erkalten in kleinen Krystallen aus.

Erhitzt man ein Gemenge aus gleichen Molecülen Jodkalium und chlorsaurem Kalium zum Schmelzen, oder trägt man in geschmolzenes chlorsaures Kalium nach und nach Jodkalium in kleinen Antheilen ein, so resultirt ein Gemenge von Chlorkalium und jodsaurem Kalium. Das Jodkalium wird also durch chlorsaures Kalium zu jodsaurem Kalium oxydirt. Der grösste Theil des Chlorkaliums lässt sich aus dem Gemenge durch wenig kaltes Wasser ausziehen; wird dann der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, so gibt die Lösung beim Erkalten Krystalle von jodsaurem Kalium, während der Rest des Chlorkaliums gelöst bleibt.

Trägt man Jod in Kalilauge, so entstehen Jodkalium und jodsaures Kalium (Seite 97), welches letztere, je nachdem die Lauge mehr oder weniger concentrirt ist, sich entweder sogleich oder nach dem Eindampfen der Flüssigkeit, beim Erkalten, ziemlich vollständig ausscheidet. Das Salz kann so als Nebenproduct bei der Bereitung von Jodkalium gewonnen werden. Durch Abwaschen mit Weingeist und Umkrystallisiren lässt es sich von anhängendem Jodkalium befreien.

Leitet man in eine Lösung von Jodkalium Chlorgas, so wird anfangs alles Jod, sehr fein zertheilt, ausgeschieden; bei fortgesetztem Einleiten aber, während dessen man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wird das ausgeschiedene Jod zu Jodsäure oxydirt und jodsaures Kalium gebildet, das sich sogleich, oder beim Eindampfen, ausscheidet, während das gleichzeitig entstandene Chlorkalium gelöst bleibt. Es leuchtet ein, dass man anstatt der Lösung von Jodkalium auch die durch Eintragen von Jod in Kalilauge erhaltene Lösung benutzen kann, ohne Weiteres oder nachdem man sie von dem ausgeschiedenen jodsauren Kalium abgegossen hat. Dieses Verfahren der Darstellung des jodsauren Kaliums gleicht im Wesentlichen einem von Liebig zur Bereitung von jodsaurem Natrium empfohlenen Verfahren (siehe Jodsäure und jodsaures Natrium), aber weil das Jod durch Zerreiben nicht so fein vertheilt werden kann, erfolgt die Umwandlung desselben in Jodsäure langsam (Kämmerer[1]). Das Verfahren von Millon (siehe Jodsäure) ist mit beträchtlichem Verluste an Jod verbunden. Nach Henry[2]) erhält man das Salz leicht durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Jod aufgeschwemmt ist, bis sich letzteres völlig gelöst, und Hinzufügen der berechneten Menge von Kaliumchlorat. Es erfolgt dann heftige Entwickelung von Chlorgas und beim Erkalten krystallisirt das Salz:



$$JCl + KClO_3 = KJO_3 + Cl_2.$$

Aus einer heiss bereiteten wässerigen Lösung krystallisirt das jodsaure Kalium in kleinen, harten, glänzenden, wasserfreien Krystallen des tesseralen Systems[3]), vom specifischen Gewicht 3·979 nach Kremers, 2·601 nach Ditte. Aus heisser verdünnter Schwefelsäure krystallisirt es dagegen in durchsichtigen rhombischen Krystallen von der Zusammensetzung $2KJO_3 + H_2O$. — Das Salz schmilzt in höherer Temperatur und

---

[1]) J. pr. Chem. **83**, 95. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **3**, 893. — [3]) Marignac, Ann. Min. [5] **9**, 34; Ditte, Ann. chim. phys. [4] **21**, 47.

gibt dann allen Sauerstoff ab, mit Hinterlassung von Jodkalium. Mit dem Sauerstoff entweicht indess stets etwas Jod, weshalb das zurückbleibende Jodkalium alkalisch reagirt (Herzog). Ueberjodsaures Kalium entsteht dabei nicht (Rammelsberg). Bei 14° C. löst sich das Salz nach Gay-Lussac in 13 Thln. Wasser, nach Kremers bei

0°	in	21·11	Thln.
20	„	12·29	„
40	„	7·76	„
60	„	5·40	„
80	„	4·02	„
100	„	3·10	„

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 102°. Das specifische Gewicht der Lösung ist bei einem Gehalte von [1]):

Proc. KJO_3	Specifisches Gewicht
1	1·010
2	1·019
3	1·027
4	1·035
5	1·044
6	1·052
7	1·061
8	1·071
9	1·080
10	1·090

Das einfach saure jodsaure Kalium, $KH(JO_3)_2$, erhält man nach Serullas, indem man zu einer heiss gesättigten Auflösung des neutralen Salzes eine entsprechende Menge Jodsäure gibt. Es krystallisirt in drei verschiedenen Formen, rhombisch sowie in zwei nicht auf einander zurückführbaren monoklinen Formen, und zersetzt sich beim Erhitzen. Es bedarf 75 Thle. Wasser von 15° C., um gelöst zu werden.

Das zweifach saure jodsaure Kalium, $KH_2(JO)_3$, erhält man durch Vermischen einer heiss gesättigten Lösung des neutralen Salzes mit einer starken Säure, z. B. mit Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, bei langsamem Abkühlen. Es krystallisirt in Rhomboëdern und wird von 25 Thln. Wasser gelöst.

Das einfach saure jodsaure Kalium bildet nach Serullas zwei interessante Verbindungen. Eine Verbindung mit Chlorkalium, für welche er die Formel $KCl + KH(JO_3)_2$ aufgestellt hat, wird erhalten, wenn man ein wenig Salzsäure zu einer Auflösung von neutralem jodsaurem Kalium setzt und die Flüssigkeit an der Luft verdunsten lässt. Das Doppelsalz bildet Krystalle, welche an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Von Wasser wird es zersetzt und es kann nicht durch directe Vereinigung der Bestandtheile erhalten werden. — Die andere Verbindung enthält zweifachschwefelsaures Kalium, ist nämlich $KJO_3, KHSO_4$ [2]) (Marignac).

---

[1]) Kremers, Pogg. Ann. 96, 62; Gerlach, Zeitschr. anal. Chem. 8, 290. — [2]) Nach Serullas $K_2O, 2J_2O_5, K_2O, 2SO_3$; nach Rammelsberg $K_2O, J_2O_5, 4(K_2O, 2SO_3)$.

Man erhält dieselbe aus der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des zweifach sauren jodsauren Kaliums mittelst Schwefelsäure zurückbleibt. Verdampft man diese Mutterlauge in der Wärme, so setzt sich das Doppelsalz in durchscheinenden Krystallen ab. Wie das vorige Salz wird auch dies Salz durch Wasser zersetzt und lässt es sich nicht direct darstellen. Beim Erhitzen entweichen daraus Jod und Sauerstoffgas und es bleibt neutrales schwefelsaures Kalium zurück.

Ueberjodsaures Kalium. Aus der Ueberjodsäure leitet sich, wie wir 1. Abth., S. 484, gesehen haben, eine Reihe von Hydroxylverbindungen ab, von denen einige Kaliumsalze bekannt sind.

Monokaliumperjodat, metahyperjodsaures Kalium, KJO_4. Man gewinnt das Salz auf dem bei der Ueberjodsäure (s. diese) vorgezeichneten Wege, nämlich durch Lösen von jodsaurem Kalium in Kalilauge und Einleiten von Chlor in die Lösung. Das Salz scheidet sich aus, da es schwer löslich ist. Beim Erhitzen auf 300^0 entsteht jodsaures Kalium, beim Glühen Jodkalium.

Trikaliumperjodat, mesohyperjodsaures Kalium, $K_3JO_5, 4H_2O$. Entsteht beim Vermischen einer concentrirten alkoholischen Kalilösung mit einer solchen des vorhergehenden Salzes. Es bildet an der Luft zerfliessliche Rhomboëder, die Kohlensäure anziehen und deren Lösung alkalisch reagirt.

Tetrakaliumperjodat, dimesohyperjodsaures Kalium, $K_4J_2O_9, 9H_2O$. Dies Salz wird erhalten, wenn man das normale Salz KJO_4 mit wässeriger Kalilösung behandelt oder dasselbe fein zerrieben so lange in weingeistige Kalilauge einträgt, als sich noch davon mit Leichtigkeit löst. Es bildet meistens sehr grosse trikline Krystalle, die neben concentrirter Schwefelsäure alles Wasser verlieren.

Schwefligsaures Kalium, Kaliumsulfit. Die Salze der schwefligen Säure sind von Muspratt und Rammelsberg[1]) untersucht worden.

Neutrales Salz, K_2SO_3. Wird Schwefligsäuregas durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kalium geleitet, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und wird die entstandene Lösung unter eine Glocke neben Schwefelsäure gebracht, so schiessen nach einigen Tagen schiefe rhombische Octaëder von der Formel $K_2SO_3 + 2H_2O$ an. Die Krystalle zerfliessen etwas an der Luft, lösen sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol, reagiren stark alkalisch, schmecken bitter. Beim Erhitzen blähen sie sich auf; in höherer Temperatur entwickeln sie schweflige Säure mit Hinterlassung von schwefelsaurem Kalium, welchem Schwefelkalium und freies Kali beigemengt sind [vielleicht $5K_2SO_3 = SO_2 + 3K_2SO_4 + K_2S + K_2O$ (Muspratt)].

Saures Salz, $KHSO_3$. Wird eine ziemlich concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium mit Schwefligsäuregas übersättigt und die entstandene Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, so erhält man eine weisse Masse von nadelförmigen Krystallen, welche nach der Formel $KHSO_3$ zusammengesetzt sind. Lässt man die Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche

[1]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 259; Pogg. Ann. **67**, 245.

längere Zeit (mehrere Wochen) stehen, so schiessen daraus grössere Krystalle des monoklinen Systems an. Das Salz schmeckt unangenehm schweflig und dunstet an der Luft schweflige Säure ab (Muspratt, Rammelsberg).

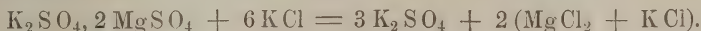
Pyroschwefligsaures Kalium, $K_2S_2O_5$. Leitet man das Schwefligsäuregas durch eine warme concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kalium, bis das Aufbrausen aufhört und die Flüssigkeit eine grünliche Farbe annimmt, so scheiden sich beim Erkalten derselben harte, körnige Krystalle dieses Salzes ab, die auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen werden können. Wasser löst das Salz nur langsam, Aether löst es nicht, Alkohol sehr wenig. Es schmeckt salzig, ist luftbeständig und entwickelt beim Erhitzen schweflige Säure und Schwefeldampf, mit Hinterlassung von schwefelsaurem Kalium: $2K_2S_2O_5 = SO_2 + S + 2K_2SO_4$ (Muspratt).

Neutrales Kaliumsulfat, *Kali* oder *Kalium sulfuricum*. Aeltere Namen: *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*. — Formel: K_2SO_4. — Moleculargewicht = 174·3. — In 100: K_2O = 54·08, SO_3 = 45·92. — Das schwefelsaure Kalium findet sich in der Natur in der Lava des Vesuvs und als Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$, in Stassfurt und Kalusz. Der technischen Darstellung des reinen Salzes aus diesem Minerale stehen bis jetzt aber noch solche Schwierigkeiten entgegen, dass die anfängliche Fabrikation wieder aufgegeben ist [1]). Durch längeres Lagern an feuchter Luft zersetzt sich der Kainit, indem eine Lauge von Chlormagnesium abfliesst und schwefelsaures Kalium-Magnesium zurückbleibt. Der Kainit kommt jedoch in den Salzlagern in grösseren Mengen nicht im reinen Zustande vor, ist vielmehr stets mit Carnallit, Kochsalz und anderen Salzen derartig durchwachsen und zusammengelagert, dass sein Gehalt an Kaliumsulfat 22 bis 23 Proc. kaum übersteigt und die Zersetzung durch feuchte Luft daher nur sehr langsam von statten geht. Leichter wird das schwefelsaure Kalium-Magnesium durch Zersetzung von Kieserit mit (aus Carnallit gewonnenem) Chlorkalium erhalten:



$$2KCl + 2MgSO_4 + 5H_2O = K_2SO_4, MgSO_4 + MgCl_2 + 5H_2O.$$

Um das Doppelsalz in Kaliumsulfat überzuführen, wurde es aus Wasser umkrystallisirt, wobei sich die Hälfte des schwer löslichen Kaliumsulfats ausschied und ein neues Doppelsalz, $K_2SO_4, 2MgSO_4$, in Lösung blieb, das durch Zusatz von 6 Mol. Chlorkalium in Kaliumsulfat und Carnallit übergeführt wurde:



$$K_2SO_4, 2MgSO_4 + 6KCl = 3K_2SO_4 + 2(MgCl_2 + KCl).$$

Aus dem in Lösung bleibenden Carnallit wurde dann durch Krystallisation das Chlorkalium wieder gewonnen. Wie gesagt ist diese Methode, ebenso wie die durch Umsetzung von schwefelsaurem Natrium und Chlorkalium schwefelsaures Kalium und Chlornatrium darzustellen, als zu theuer

---

[1]) Hofmann's Bericht über die Entwickel. der chem. Ind. **1**, 366, 382; H. Grüneberg, Wagn. Jahresber. 1868, 281; 1869, 241; Clemm, Bull. soc. chim. [2] **1**, 297; Michels, Wagn. Jahresber. 1865, 288.

aufgegeben. Dagegen wird aus dem Stassfurter Chlorkalium durch Erhitzen desselben im Flammofen mit Schwefelsäure Kaliumsulfat im Grossen dargestellt (vergl. bei Soda). Es fällt ferner als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen ab. Der Rückstand von der Behandlung der Pottasche mit kaltem Wasser gibt, in wenig kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten Krystalle des Salzes. — Bei der Verarbeitung der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, der Vareclauge und Kelplauge schiesst es in einer gewissen Periode der Verdampfung beim Erkalten an. In Frankreich sollen, nach Payen, jährlich sehr bedeutende Mengen des Salzes aus Varec gewonnen werden (s. Soda). Bei der Darstellung der Pottasche aus Rübenmelasse wird es ebenfalls erhalten (s. Pottasche). — Bei der Bereitung der Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure bleibt es oder bleibt saures schwefelsaures Kalium zurück, das durch Neutralisation mit Pottasche in neutrales Salz verwandelt werden kann.

Zur Gewinnung des Salzes aus Feldspath hat Tilghman eine Vorschrift gegeben. 2 Thle. Feldspath, 1 Thl. gebrannter Kalk, oder sein Aequivalent kohlensaures Calcium, 1 Thl. Gyps werden, fein gemahlen und innig gemengt, 8 Stunden lang im Flammenofen hellroth geglüht, unter bisweiligem Umrühren. Man verhütet das Schmelzen der Masse, um das Auslaugen derselben zu erleichtern, und lässt Luft zutreten, damit nicht Desoxydation stattfinde. Die Masse wird dann mit heissem Wasser ausgelaugt und die Lauge abgedampft, wobei sich anfangs schwefelsaures Calcium abscheidet.

Das gewöhnliche Salz des Handels kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das schwefelsaure Kalium krystallisirt zwei- und zweigliedrig (rhombisch) in kleinen, farblosen, harten, wasserfreien und luftbeständigen doppeltsechsseitigen Pyramiden oder schiefen vierseitigen Säulen (Fig. 25 und 26), welche beim Erhitzen verknistern, in starker Rothglühhitze

Fig. 25.

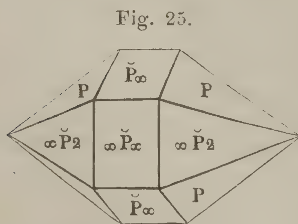
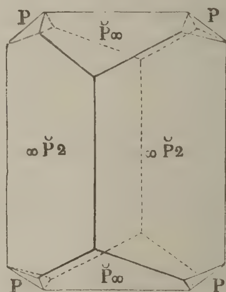


Fig. 26.



schmelzen und ein specifisches Gewicht von 2·648 besitzen. Es hat einen salzig bitterlichen Geschmack und gehört zu den schwerlöslichsten Kaliumsalzen, indem 100 Thle. Wasser bei 0° C. 8·36 Thle., bei 12° 10 Thle., bei 100° 26 Thle. desselben auflösen. Nach Mulder[1]) lösen 100 Thle. Wasser bei

[1]) Scheikund. Verh. 1864, 49.

5° . . .	9·1 Thle.	55° . . .	16·8 Thle.
10 . . .	9·7 „	60 . . .	17·8 „
15 . . .	10·3 „	65 . . .	18·8 „
20 . . .	10·9 „	70 . . .	19·8 „
25 . . .	11·6 „	75 . . .	20·8 „
30 . . .	12·3 „	80 . . .	21·8 „
35 . . .	13·1 „	85 . . .	22·8 „
40 . . .	14·0 „	90 . . .	23·9 „
45 . . .	14·9 „	95 . . .	25·0 „
50 . . .	15·8 „	100 . . .	26·2 „

In absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich, in wässerigem je nach dem Wassergehalte mehr oder weniger löslich. Die Löslichkeit steigt proportional der Temperatur. Nach Schiff [1]) enthalten 100 Thle. der bei 15° gesättigten Lösung bei Weingeist von

10 Gewichtsproc.	3·9 Thle.
20 „	1·46 „
30 „	0·55 „
40 „	0·21 „

Es ist in Kalilauge von 1·32 specifischem Gewicht nach Liebig unlöslich, schwierig in wässerigem 20procentigem Kali. Nach Vogel [2]) löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur in 76 Thln. Glycerin von 1·225 specifischem Gewicht. Die meisten stärkeren Säuren entziehen ihm die Hälfte Kali und verwandeln es in saures schwefelsaures Kalium. — Krystallisirt das Salz aus einer Lösung, welche etwas übermangansaures Kalium enthält, so schiesst es in durchsichtigen blauen Krystallen an (v. Hauer). Das Kaliumsulfat ist nur bei sehr hoher Temperatur flüchtig. In dem Bunsen'schen Brenner braucht es zehn Mal so lange Zeit zur Verflüchtigung als Chlorkalium [3]). Wiederholt mit Salmiak geglüht geht es in Chlorkalium über (H. Rose [4]).

Die wässerige Lösung des Salzes muss neutral sein; sie darf nicht gefällt werden durch kohlensaure Alkalien in der Wärme (Magnesia, Thonerde), nicht gefärbt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Blutlaugensalz (Metalle, wie Eisen, Kupfer, Zink).

Das Salz wurde früher und wird auch wohl jetzt noch als Medicament benutzt; es erleidet bei der Alaunfabrikation und Glasfabrikation Anwendung, kann auch, wie das schwefelsaure Natrium, nach dem Leblanc'schen Sodaprocesse, auf kohlensaures Kalium verarbeitet werden.

Saures schwefelsaures Kalium. Formel: $KHSO_4$. — Moleculargewicht = 136·13. In 100: K_2O = 34·61, SO_3 = 58·77, H_2O = 6·62. Findet sich in der Natur als Misenit und ist als solcher vulcanischen Ursprungs. Dargestellt wird es, indem man 13 Thle. schwefelsaures Kalium und 8 Thle. englische Schwefelsäure (ungefähr gleiche Molecüle) erhitzt. Beim Erkalten gesteht die dünne Flüssigkeit zu einer weissen krystallinischen Masse des sauren Salzes. Wird mehr Schwefelsäure angewandt, so muss der Ueberschuss abgedampft werden. — Bei der Be-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 362. — [2]) N. Repert. Pharm. **16**, 557. — [3]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **138**, 263. — [4]) Pogg. Ann. **74**, 568.

reitung der Salpetersäure aus Salpeter mittelst 1 Mol. Schwefelsäure bleibt das Salz in der Retorte zurück.

Das Salz krystallisirt nach Marignac rhombisch (tafelförmiger Habitus), bildet aber nach Mitscherlich noch eine andere nicht näher bekannte zwei- und eingliedrige Form, welche beim Erstarren des geschmolzenen Salzes entsteht. Das specifische Gewicht ist nach Playfair und Joule 2·478, der Schmelzpunkt liegt nach diesen bei 315·5°, nach Mitscherlich bei 200°, nach Schultz bei 210° [1]. In Wasser ist das Salz leicht löslich. 1·07 Thle. (auf $K_2S_2O_7$ berechnet 1 Thl.) lösen sich bei

0°	in	2·95	Thln.
20	„	2·08	„
40	„	1·59	„
100	„	0·88	„

(Kremers). Die gesättigte Lösung siedet nach Griffith bei 105°, nach Kremers bei 108°. Aus der verdünnten Lösung krystallisirt neutrales Salz und auch beim Behandeln des sauren Salzes mit kaltem Wasser oder mit heissem Weingeist wird demselben viel Schwefelsäure entzogen.

Man verwendet das Salz zum Aufschliessen von Mineralien, welche von Schwefelsäurehydrat bei dessen Siedepunkte nicht angegriffen werden, indem man die Mineralien feingepulvert mit dem Salze schmilzt und so gleichsam bei höherer Temperatur mit Schwefelsäure behandelt.

Andere saure Salze der Schwefelsäure. Wie wir 1. Abth., S. 717, gesehen haben, gibt es eine Reihe von sauren Schwefelsäure-Salzen, die aus dem neutralen und einfach sauren Salze oder dem einfach sauren Salze und Schwefelsäure zusammengesetzt betrachtet werden können, die sich also aus einem vervielfachten Molecüle Schwefelsäure ableiten. Bezüglich der Constitution derselben verweisen wir auf das am a. O. Gesagte.

Dreiviertel gesättigtes Kaliumsulfat, $K_3H(SO_4)_2 = K_2SO_4 + KHSO_4$. Bildet sich durch Eindampfen einer Lösung des einfach sauren Salzes neben Krystallen von diesem und neutralem Salze. Es bildet monokline, aber durch eigenthümliche Flächenausdehnung scheinbar rhomboëdrische Krystalle (Marignac [2]).

Zweidrittel gesättigtes Kaliumsulfat, $K_4H_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + 2KHSO_4$. Krystallisirt neben einfach saurem Salze aus einer Lösung des neutralen Salzes in wässeriger Schwefelsäure in asbestartigen Fäden (Phillips [3]). Nach Berthelot [4]) hat es die Zusammensetzung $4K_2O, 7SO_3, 3H_2O$.

Viertel gesättigtes Kaliumsulfat, $KH_3(SO_4)_2 = H_2SO_4 + KHSO_4$. Das Salz entsteht, wenn man 1 Mol. des neutralen Salzes mit nicht ganz 3 Mol. concentrirter Schwefelsäure zusammenschmilzt und etwas der erkalteten Masse in die Lösung von 1 Thl. neutralem Salze in weniger als 5 Thle. concentrirte Schwefelsäure bringt. Es krystallisirt

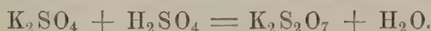
[1]) Nach Jacquelain krystallisirt das Salz rhomboëdrisch, schmilzt bei 197° und hat ein specifisches Gewicht von 2·163. — [2]) Ann. Min. [5] **9**, 7. — [3]) Phil. Mag. Ann. **1**, 429. Vergl. H. Rose, Pogg. Ann. **67**, 245. — [4]) Ann. chim. phys. [4] **30**, 442.

dann in langen, farblosen, glänzenden Säulen, löst sich unter Temperaturerhöhung in Wasser und schmilzt bei 95° [1]). Ein ähnliches Salz ist auch von Lescouer [2]) beschrieben.

Auch mit Phosphorsäure und Salpetersäure vermag sich nach Jacquelain [3]) das neutrale Kaliumsulfat zu vereinigen, indem die leicht zersetzbaren Salze $K_2SO_4, PO_3H + H_2O$ oder $KHSO_4 + KH_2PO_4$ und K_2SO_4, HNO_3 oder $KHSO_4, KNO_3$ entstehen.

Pyroschwefelsaures Kalium. — Formel: $K_2S_2O_7$. — Moleculargewicht = 254·3. — In 100: K_2O = 37·07, SO_3 = 62·93.

Dies Salz, das auch wasserfreies saures Kaliumsulfat genannt wird, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. neutralem Kaliumsulfat mit 1 Mol. concentrirter Schwefelsäure (1 Thl. des ersteren auf 0·56 Thle. der letzteren) bis die Masse in schwacher Glühhitze ruhig fliesst:



$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O.$$

Im Luftstrome vollendet sich die Bildung desselben schon unter 400° (Schultz-Sellac). Es entsteht auch durch Behandeln von neutralem Kaliumsulfat mit Schwefelsäureanhydrid unter Druck oder mit Schwefelsäurehydroxylchlorid beim Erhitzen:



$$K_2SO_4 + SO_2{}^{OH}_{Cl} = K_2S_2O_7 + HCl.$$

Die Bildung aus Chlorkalium und Schwefelsäureanhydrid ist schon 1. Abth., S. 739, angegeben. Es krystallisirt in prismatischen Nadeln von 2·277 specifischem Gewichte, welche bei 210° C. schmelzen. Lässt man diese Krystalle in der Mutterlauge liegen, so verschwinden sie allmälig und es entstehen an ihrer Stelle grosse rhomboëdrische Krystalle von wasserhaltigem zweifach schwefelsaurem Kalium. Das wasserfreie Salz lässt sich ohne Zersetzung in der eben nöthigen Menge heissen Wassers auflösen und krystallisirt beim Erkalten wieder, aber durch eine grössere Menge Wasser wird es zerlegt.

Unterschwefelsaures Kalium, Kaliumdithionat. — Formel: $K_2S_2O_6$. — Moleculargewicht = 238·3. — In 100: K_2O = 39·6, S_2O_5 = 60·4.

Das Salz wird erhalten durch Zersetzung einer Lösung von unterschwefelsaurem Baryum oder unterschwefelsaurem Manganoxydul mit der genau erforderlichen Menge einer Lösung von kohlensaurem Kalium (bei Anwendung des Baryumsalzes auch von schwefelsaurem Kalium) und Abdampfen der Lauge zur Krystallisation. — Bequemer noch lässt es sich darstellen, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Kalium mit fein gepulvertem Braunstein kocht und die Flüssigkeit verdampft. Hat sich zugleich etwas schwefelsaures Kalium gebildet, so ist dies wegen der geringeren Löslichkeit leicht zu trennen (v. Hauer).

Die Krystalle des Salzes sind hexagonal, von prismatischem Habitus, wasserfrei, luftbeständig, verknistern in der Hitze und werden in höherer

---

[1]) Schultz, Pogg. Ann. **133**, 137. — [2]) Compt. rend. **78**, 1044; Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 653. — [3]) Ann. chim. phys. **70**, 317; auch Prinvault, Compt. rend. **74**, 1249; Deutsch. chem. Ges. Ber. **5**, 435.

Temperatur unter Ausgabe von schwefliger Säure mit Zurücklassung von schwefelsaurem Kalium zersetzt. Sie haben ein specifisches Gewicht von 2·277 (Topsoë), drehen die Polarisationsebene des Lichts etwa $^1/_3$ so stark als Quarz nach rechts oder links (C. Pape [1]) und bedürfen ungefähr 16 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, $1^1/_2$ Thle. siedendes Wasser, um gelöst zu werden. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv. In Weingeist sind sie unlöslich (Heeren).

Unterschwefligsaures Kalium. — Formel: $K_2S_2O_3$. — Moleculargewicht = 190·3. — Die verschiedenen Wege, auf denen dies Salz entsteht, sind schon bei der unterschwefligen Säure besprochen worden. Mit der Untersuchung des Salzes haben sich vorzüglich Döpping und Kessler beschäftigt [2]; ausserdem Rammelsberg und Plessy [3]).

Das Salz krystallisirt aus der bei 30° abgedampften Lösung in sehr dünnen vierseitigen Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich, ja selbst zerfliesslich sind, aber von Alkohol nicht gelöst werden. Sie entsprechen der Formel $3K_2S_2O_3 + H_2O$, welche 3 Proc. Wasser fordert (Rammelsberg, Kessler). Bei ungefähr 200° C. entweicht das Wasser, stärker erhitzt bildet sich durch Umsetzung der Elemente, ohne dass etwas weggeht, ein Gemenge von 1 Mol. Fünffach-Schwefelkalium und 3 Mol. schwefelsaurem Kalium: $4K_2S_2O_3 = K_2S_5 + 3K_2SO_4$ (Rammelsberg).

Die von den eben beschriebenen prismatischen Krystallen abgegossene Mutterlauge lässt nach dem Erkalten beim Schütteln kleine körnige Krystalle fallen. Werden diese in der Lauge, aus welcher sie entstanden sind, unter Zusatz von wenig Wasser und bei gelinder Wärme wieder gelöst, so schiessen beim Erkalten grosse Krystalle an, deren Grundform ein Rhombenoctaëder ist. Sie enthalten 13·6 Proc. Wasser und entsprechen daher, nach Kessler, der Formel $3K_2S_2O_3 + 5H_2O$. Döpping, der diese Krystalle zuerst beobachtete, gibt ihnen die Formel $2K_2S_2O_3 + 3H_2O$. Sie sind vollkommen farblos (Döpping erhielt sie gelblich), sehr glänzend, zerfliessen nicht in mässig feuchter Luft, verwittern sogleich über Schwefelsäure, oder wenn sie über 40° C. erwärmt werden, lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser zu einer neutralen Lösung, die an der Luft keine Veränderung erleidet. Bisweilen werden diese octaëdrischen, wasserreicheren Krystalle unmittelbar aus einer Lösung vor den prismatischen Krystallen oder nach denselben erhalten und sie entstehen immer, wenn man in die bei 30° C. verdampfte Lösung einen octaëdrischen Krystall legt.

Döpping gibt an, prismatische Krystalle mit $8^1/_2$ Proc. Wassergehalt, also der Formel $K_2S_2O_3 + H_2O$ entsprechend, erhalten zu haben, aber Kessler bemühte sich vergebens, dieselbe darzustellen. Plessy erwähnt eines Salzes von der Formel $K_2S_2O_3 + 2H_2O$, wahrscheinlich ist dasselbe das octaëdrische Salz.

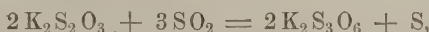
Das unterschwefligsaure Kalium erleidet keine Anwendung, da es in allen Fällen durch das unterschwefligsaure Natrium ersetzt werden kann, welches Salz weit leichter krystallisirt und beständiger ist.

---

[1]) Pogg. Ann. **139**, 224. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **46**, 172; Pogg. Ann. **74**, 274; J. pr. Chem. **47**, 52. — [3]) Pogg. Ann. **56**, 296; Ann. de chim. [3] **9**, 182.

Trithionsaures Kalium, niederschwefelsaures Kalium, schwefelunterschwefelsaures Kalium, *Hyposulfate de potasse sulfuré.* — Formel: $K_2S_3O_6$. — Moleculargewicht = 270·3. — In 100: K_2O = 34·87, S_3O_5 = 65·13.

Die Darstellung dieses Salzes, welches den Ausgangspunkt bildet zu der Trithionsäure, wurde bei dieser Säure ausführlich beschrieben. Man erhält es, nach Plessy, durch Einleiten von Schwefligsäuregas in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium:



$$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S,$$

oder durch Einleiten von Schwefligsäuregas in eine Lösung von Schwefelkalium, in welchem Falle zuerst unterschwefligsaures Kalium entsteht (Langlois).

Auch die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Salzes sind a. a. O. angegeben worden. Es krystallisirt wasserfrei, in farblosen, vierseitigen, zweiflächig zugeschärften, schwach salzig und bitter schmeckenden Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist [1]).

Tetrathionsaures Kalium, tiefschwefelsaures Kalium, doppeltschwefelunterschwefelsaures Kalium, *Hyposulfate de potasse bisulfuré.* — Formel: $K_2S_4O_6$. — Moleculargewicht = 302·3. — In 100: K_2O = 31·18, S_4O_5 = 68·82. — Die Art und Weise der Entstehung dieses Salzes, die Eigenschaften und das chemische Verhalten desselben sind bei der Tetrathionsäure im Allgemeinen besprochen worden. Es wird erhalten, wenn man Jod nach und nach zu einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Kalium setzt (das völlig frei sein muss von schwefligsaurem und kohlensaurem Kalium), bis die jedesmal entstehende rothbraune Färbung nicht wieder verschwindet:



$$2K_2S_2O_3 + J_2 = K_2S_4O_6 + 2KJ.$$

Verhütet man durch sehr allmäliges Zusetzen des Jods zu starke Erwärmung, so zerfällt nur ein geringer Theil des tetrathionsauren Kaliums in trithionsaures Kalium und Schwefel. Das Tetrathionsäure-Salz scheidet sich während der Operation fast vollständig aus; das Jodkalium bleibt gelöst und wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man löst dann das Salz in warmem Wasser, filtrirt die Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und setzt ihr so lange Alkohol hinzu, bis die dadurch hervorgebrachte Fällung von Salz sich nur noch langsam beim Umrühren wieder löst. Beim Erkalten schiesst es in grossen Krystallen an; das vorhandene trithionsaure Kalium bleibt in Lösung und wird erst bei weiterem Eindampfen und Fällen mit mehr Alkohol und Aether in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen erhalten (Kessler [2]).

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium eine hinreichende Menge Tetrathionsäure, so scheidet sich das tetrathionsaure Kalium als feinkörniger Niederschlag aus.

Das tetrathionsaure Kalium ist wasserfrei. Als feines Pulver lässt es sich trocken unverändert aufbewahren, grössere Krystalle schliessen in

---

[1]) Siehe Pogg. Ann. **74**, 150; J. pr. Chem. **47**, 30 u. 40. — [2]) Pogg. Ann. **84**, 253; J. pr. Chem. **47**, 33.

Höhlungen etwas Lösung ein, in welcher nach einigen Wochen das Salz in trithionsaures Kalium und Schwefel zerfällt. Das trockne Salz erträgt eine Temperatur von 125° C., ohne Zersetzung zu erleiden, in höherer Temperatur gibt es Schwefel und schweflige Säure aus und es bleibt schwefelsaures Kalium zurück.

Pentathionsaures Kalium. — Der Umstand, dass die Pentathionsäure (deren Existenz noch immer zweifelhaft ist) durch starke Basen äusserst leicht zersetzt wird, gestattet keine Darstellung von Alkalisalzen. Das von Rammelsberg beschriebene (monokline Krystalle bildende) pentathionsaure Kalium [1]) muss demnach tetrathionsaures oder unterschwefligsaures Kalium gewesen sein.

Selensaures Kalium. — Neutrales: Formel: K_2SeO_4. — Moleculargewicht = 221·3. — In 100: $K_2O = 42·6$, $SeO_3 = 57·4$. — Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man selenige Säure oder selenigsaures Kalium mit Salpeter, löst die Masse in heissem Wasser und bringt die Lauge zur Krystallisation. Anfangs krystallisirt der überschüssig angewandte Salpeter, später das selensaure Kalium. — Man kann auch 1 Thl. Selen und 2 Thle. Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel eintragen, die Masse auflösen u. s. w. Wegen der Heftigkeit, mit welcher Selen und Salpeter auf einander wirken — es findet Verpuffung statt —, erleidet man Verlust an Selen. — Es versteht sich von selbst, dass sich das Salz sehr rein durch Neutralisiren einer Lösung von Selensäure mit kohlensaurem Kalium erhalten lässt.

Das selensaure Kalium gleicht vollkommen dem schwefelsauren Kalium, mit dem es auch isomorph ist (Mitscherlich). Specifisches Gewicht = 3·052 (Topsoë). Mit Salmiak erhitzt gibt es Selen. Digerirt man es mit Salzsäure, so findet Entwickelung von Chlor statt, indem die Selensäure zu seleniger Säure desoxydirt wird; durch schweflige Säure kann dann Selen gefällt werden (siehe Selensäure). — Zweifach-selensaures Kalium: $KHSeO_4$, ist nach Mitscherlich dem entsprechenden Schwefelsäuresalze vollkommen ähnlich und damit isomorph.

Selenigsaures Kalium. Nach Berzelius verbinden sich Kali und selenige Säure zu neutralem, einfach saurem und vierfach saurem Salze. Man erhält diese Salze direct durch geeignetes Zusammenbringen der selenigen Säure mit Kali oder kohlensaurem Kalium in den betreffenden Verhältnissen.

Das neutrale Salz, $K_2SeO_3 + H_2O$, krystallisirt nach Nilson [2]) aus der syrupdicken Lösung in vierseitigen, sehr zerfliesslichen Tafeln, die in Weingeist nicht löslich sind. Es schmilzt beim Erhitzen zur gelben Masse, die beim Erkalten wieder weiss wird. Das einfach saure Salz, $KHSeO_3$, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung nach Berzelius in federförmigen Krystallen, nach Muspratt [3]) in seideglänzenden Krystallen, nach Nilson in Tafeln. Das vierfach saure Salz, $KH_3Se_2O_6$, bildet nach Berzelius eine unkrystallinische, schnell zerfliessliche Masse, nach Nilson

---

[1]) Jahresber. f. 1857, 136. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **21**, 253. — [3]) Chem. Soc. Qu. J. **2**, 52; Ann. Chem. Pharm. **70**, 274.

luftbeständige, glänzende Säulen, welche bei 100° C. zur klebrigen Masse schmelzen.

Das selendithionigsaure und selentrithionsaure Kalium ist schon 1. Abth., S. 813 u. 814, beschrieben.

Salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat. Salpeter, Kaliumsalpeter, Nitrum. — Formel: KNO_3. — Moleculargewicht = 101·13. — In 100: K_2O = 46·6, N_2O_5 = 53·4.

Der Salpeter gehört zu den Salzen, deren Löslichkeit in Wasser mit der Erhöhung der Temperatur sehr schnell steigt; er krystallisirt deshalb leicht und in grosser Menge aus heiss gesättigten Lösungen. Die prismatischen Krystalle sind wasserfrei.

Den alten Griechen und Römern ist der Salpeter nicht bekannt gewesen; was sie Nitrum nannten, war kohlensaures Natrium. In der lateinischen Uebersetzung der Schriften des Arabers Geber (im 8. Jahrhundert) findet sich der Salpeter als *sal petrae* erwähnt. Dass man mittelst *sal petrae*, Kohle und Schwefel den Donner nachahmen könne, führt Roger Baco an; überhaupt fällt wohl die Geschichte des Salpeters mit der Geschichte des Schiesspulvers zusammen. Raymundus Lullus nennt den Salpeter *sal nitri*, und dieser Name wurde ihm allgemein zur Unterscheidung von dem *nitrum* der Alten gegeben; erst seit dem Ende des 16. Jahrhunderts gebrauchte man dafür kurzweg das Wort *nitrum*. Bei Agricola (*de re metallica* 1546) findet sich die erste ausführliche Beschreibung des Salpetersiedens (Kopp, Geschichte der Chemie).

Wird verdünnte Salpetersäure durch Aetzkali oder durch kohlensaures Kalium neutralisirt, so entsteht eine Lösung von salpetersaurem Kalium, aus welcher das Salz mit Leichtigkeit in Krystallen anschiesst. Es ist klar, dass auf diesem Wege der Salpeter des Handels nicht gewonnen werden kann, da der Salpeter ein Material zur Bereitung der Salpetersäure ist.

Nur ein einziges Salpetersäuresalz findet sich auf der Erde an einem Orte in grösserer Menge angehäuft, nämlich das salpetersaure Natrium (siehe dies), welches an der Westküste von Südamerika, in der Wüste Atacama, nördlich von Chile, ein mächtiges Lager bildet. Aus diesem Natriumsalpeter (Chilesalpeter) lässt sich Kalisalpeter darstellen, aber die so gewonnene Menge ist nur ein Theil von dem Salpeter des Handels, es gibt noch eine andere Quelle des Salpeters. Geringe Mengen von Salpeter und von Salpetersäuresalzen der gewöhnlichen alkalischen Basen (Kalk, Magnesia, auch Natron) kommen in der porösen lockeren Erdschicht an der Oberfläche der Erde sehr verbreitet vor und entstehen noch fortwährend; diese sind noch immer die Hauptquelle des Salpeters. Die ältesten, bei hoher Temperatur entstandenen Bildungen der Erde können keinen Salpeter, überhaupt kein Salpetersäuresalz enthalten, weil kein Salpetersäuresalz bei Glühhitze bestehen kann. Auch die festen Gesteine der jüngeren Formationen enthalten keine Salpetersäuresalze. In einem Sandsteine in Pennsylvanien hat Ellot Gänge von Kaliumsalpeter gefunden.

Auf welche Weise die in der oberen Erdschicht sich findenden Salpetersäuresalze entstanden sind und noch entstehen, ist schon bei der Salpetersäure, da, wo von der Bildung dieser Säure die Rede war, ange-

deutet worden; auch bei der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure wurde davon gesprochen.

Wir haben gesehen, dass in der Luft stets salpetrigsaures und salpetersaures Ammonium enthalten ist und von da in das Regenwasser, überhaupt in die atmosphärischen Wasser gelangt. Eine noch ergiebigere Quelle der Bildung von Nitraten war ein Boden, in welchem bei Gegenwart von alkalischen Basen oder deren Kohlensäuresalzen organische stickstoffhaltige Körper verwesen.

Unerlässlich ist dabei, dass sich die Basen oder die Massen, in welchen die Basen enthalten sind (Gesteine, Erdarten), in einem lockeren, porösen Zustande befinden, so dass die feuchte Luft eindringen kann. In Mergel, Kreide, Bauschutt können Salpetersäuresalze entstehen, nicht aber in Marmor, Dolomit u. s. w. Man erkennt, dass jede Ackerkrume ein Herd für die Bildung von Salpetersäuresalzen ist. Eine höhere Temperatur ist dem Processe günstig, eine dem Gefrierpunkte nahe Temperatur verhindert ihn; daher erfolgt die Bildung von Salpetersäuresalzen auf angegebene Weise vorzüglich in einem heissen und feuchten Klima.

Was nun speciell die Gewinnung des Kaliumnitrats betrifft, so können als Quelle von Salpeter nur diejenigen Orte angesehen werden, wo die Umstände der Bildung von Salpetersäuresalzen so günstig sind, dass eine die Verarbeitung auf Salpeter lohnende Menge derselben entsteht. In den meisten Fällen sind es salpetersaures Calcium und salpetersaures Magnesium, welche zunächst in grösserer Menge gebildet werden, weil kohlensaures Calcium und kohlensaures Magnesium in porösen und lockeren Erdmassen äusserst häufig vorkommen. Die Umwandlung dieser Erdsalze in Salpeter, das ist in salpetersaures Kalium, wird durch kohlensaures Kalium (Holzasche, Pottasche) bewerkstelligt, welche sich mit denselben zu salpetersaurem Kalium und kohlensaurem Calcium und Magnesium umsetzt (siehe unten).

In dem Folgenden sollen die wichtigsten der Quellen, welche den Salpeter des Handels liefern, näher betrachtet werden.

Auf Ceylon finden sich natürliche Höhlen in einem Magnesia und Feldspath enthaltenden Kalkfelsen, worin geringe Mengen von Salpeter vorkommen. Davy untersuchte das Gestein aus einer solchen Höhle, der Memoorahöhle, und fand darin in 100 Thln.: 2·4 salpetersaures Kalium, 0·7 salpetersaures Magnesium, 0·2 schwefelsaures Magnesium, 26·5 kohlensaures Calcium, 9·4 Wasser, 60·8 in schwacher Salpetersäure unlöslichen Rückstand, aus Feldpath, Quarz, Glimmer und Talk betehend. Das Kali des salpetersauren Kaliums stammt also aus dem verwitterten Feldspathe her. Man laugt das losgebrochene Gestein aus — nachdem man es auch vorher mit Holzasche gemengt hat, um die salpetersauren Erden zu zersetzen — und verdampft die Lauge erst an der Sonne, dann über Feuer und lässt sie krystallisiren. Man erhält gefärbte Krystalle, die als Rohsalpeter sofort in den Handel gebracht werden.

Das Vorkommen des Salpeters in diesen Höhlen hat vorzugsweise mit zu der Annahme Veranlassung gegeben, dass durch poröse alkalische Gesteine der Stickstoff und Sauerstoff der Luft veranlasst werden können, zu Salpetersäure zusammenzutreten. Das Gestein dieser Höhlen ist aber nicht vollkommen frei von organischen Substanzen, und häufig sind diese Höhlen der Aufenthalt ganzer Herden von Fledermäusen, deren Excre-

mente sich darin ansammeln und die Luft ammoniakalisch machen. Auch kann der Salpeter schon in früherer Zeit entstanden und in Lösung durch die Haarröhrchenkraft des Gesteins aus dem Innern an die Oberfläche geführt worden sein.

Aehnliche Höhlen haben Amerika (Kentucky), Italien und Frankreich aufzuweisen. In Frankreich befinden sie sich im Kreidegebirge der Südabhänge der Seine, bei Roche-Guyon und Musseau und einige davon werden als Ställe benutzt.

In Indien, besonders in Bengalen, auf der Ostseite des Ganges, wird ein grosser Theil des Salpeters für den europäischen Handel gewonnen. Die Erde ist daselbst an gewissen Stellen, oft in sehr grosser Ausdehnung, aber immer nur bis zu geringer Tiefe, mit Salpetersäuresalzen durchdrungen. Der eingesickerte Regen löst die Salze auf, die Lösung wird beim Trocknen der Erde durch Haarröhrchenkraft an die Oberfläche geführt und es wittern die Salze aus derselben aus. Man sammelt die obere Schicht nach der Regenzeit, Ende October und Anfangs November, besonders an Stellen, wo die Hütten der Einwohner standen, oder wo sich Vieh aufgehalten hatte, oder auch von alten Wänden. Davy fand in einer bengalischen Salpetererde aus dem District Tirhoot: 8·3 salpetersaures Kalium, 3·7 salpetersaures Calcium, 0·8 schwefelsaures Calcium, 0·2 Kochsalz, 35 kohlensaures Calcium, 12 Wasser, worin organische Stoffe, und 40 in Salpetersäure unlösliche Theile. Die Erde wird ausgelaugt, die Lauge verdampft und zur Krystallisation gebracht. Der Zusatz von Asche unterbleibt meistens wegen Mangels an Brennmaterial, die salpetersauren Erden bleiben also unzersetzt in der Mutterlauge. Der durch die erste Krystallisation erhaltene Salpeter bildet kleine gefärbte Krystalle (Salpeter vom ersten Sude), durch Umkrystallisiren wird er gereinigt (Salpeter vom zweiten Sude). Das feuchte heisse Klima Indiens begünstigt die Salpeterbildung so sehr, dass die ausgelaugte Erde sehr bald wieder benutzt werden kann, besonders wenn sich Vieh darauf aufgehalten hat.

Auf ganz ähnliche Weise wird in Aegypten, Persien, Spanien und Ungarn Salpeter gewonnen; im letzteren Lande besonders in der Umgegend von Debreczin, auf dem Terrain zwischen der Theiss und dem Marosch. Die Salpetersäuresalze erzeugen sich hier auf den sogenannten Kehrplätzen, welche sorgfältig geebnet sind, und wittern zugleich mit anderen Salzen, namentlich mit kohlensaurem Natrium, an der Oberfläche aus (siehe auch Soda). Die oberste Erdschicht wird mit einem messerartigen Eisen, das von einem Pferde gezogen wird, aufgekratzt, die salzhaltige Erde (der Kehrsalpeter) zusammengekehrt, ausgelaugt, die Lauge mit Aschenlauge versetzt, um das salpetersaure Calcium und das salpetersaure Magnesium zu zersetzen (gebrochen), und überhaupt weiter verarbeitet, wie es unten besprochen werden wird. Die Kehrplätze liegen stets ganz in der Nähe von Dörfern, und es lässt sich immer nachweisen, dass ihnen stickstoffhaltige Substanzen durch jauchehaltiges Wasser, durch mancherlei Pflanzen, namentlich narcotische, oder auf andere Weise zugeführt werden [1]. Beimengung von Torf (Humus) zu der Erde befördert die Salpeterbildung, ebenso ein gewisser Grad von Feuchtigkeit.

---

[1]) Vergl. die interessante Abhandlung von J. Szabó im Arch. f. Pharm. **66**, 311; auch Pharm. Centralbl. 1851, S. 833.

Wie leicht einzusehen, sind der Bildung von Salpetersäuresalzen am günstigsten solche Localitäten, wo Excremente, Abfälle von Schlächtereien, Gerbereien, Fleischmärkten u. s. w., oder ammoniakalische Ausdünstungen von einem lockeren kalkhaltigen Boden aufgenommen werden. Die Erde in Ställen, von Düngstätten, in Wohnhäusern in Kellern, der kalkige Bauschutt ist oft reich an Salpetersäuresalzen. — In Ungarn laugt man die Erde aus den Wohnungen der ärmeren Classen, denen ein Dielenboden unbekannt ist, aus und versiedet sie. Die Erde wird Gayerde genannt, das daraus erhaltene Salz heisst Gaysalpeter. — In der Schweiz laugen die Salpetersieder die Erde der leerstehenden Sommerstallungen aus. Die Lauge wird mit Asche und Kalk vermischt, absetzen gelassen, eingesotten und krystallisirt. Die feuchten, nur in Körben abgetropften, braungelben Krystalle werden in Säcke verpackt und an die Raffiniranstalten verkauft (Behrens).

Die Bedingungen, unter denen reichlichere Bildung von Salpetersäuresalzen stattfindet, werden hier und da absichtlich herbeigeführt, namentlich in den sogenannten Salpeterplantagen. Man mengt eine lockere Dammerde mit ausgelaugter Asche, Kalkschutt oder anderen kalkhaltigen Substanzen, vermoderten kalireichen oder salpeterhaltigen Pflanzen, wie Wermuth, Disteln, Erdrauch u. s. w., bildet aus dem Gemenge, der Muttererde, auf einer Sohle von festgestampftem Thon, im Freien unter einem leichten Dache, Haufen, welche die Form einer abgestutzten Pyramide haben, oder Wände, und befeuchtet diese von Zeit zu Zeit mit Flüssigkeiten, welche geeignete Stickstoffverbindungen enthalten, z. B. mit Harn, Jauche. Man schaufelt entweder die Haufen alle Monate oder zwei Monate um, wo sie dann, nach etwa zwei Jahren, durch die ganze Masse hindurch siedewürdig werden, oder man lässt sie ruhig stehen und kratzt von Zeit zu Zeit die äusserste Schicht ab, in welcher sich die entstandenen Salpetersäuresalze anhäufen, weil die beim Befeuchten der Haufen sich bildende Lösung der Salze durch Capillarität an die Oberfläche gezogen wird und hier eintrocknet. Bei den Salpeterwänden ist gewöhnlich die dem herrschenden Winde zugekehrte Seite perpendiculär, die andere Seite terrassirt. Der Salpeter sammelt sich besonders an der ersteren Seite an, weil hier die Verdunstung am stärksten ist. Man kratzt die Erde von dieser Seite ab, wenn sie auslaugewürdig ist. Der Rückstand vom Auslaugen wird sogleich wieder auf die terrassirte Seite aufgebracht, so dass die Wände stets ihre Form behalten, aber fortrücken.

Die Erde für die Salpeterhaufen wird bisweilen in Schafställen vorbereitet, deren Sohle aus einer Lage festgestampften Thons besteht. Man bedeckt die Sohle mit einer 2 bis 3 dcm (ungefähr 8 Zoll) hohen Schicht möglichst poröser, lockerer, kalkiger Erde und bringt über diese die gewöhnliche Streu. Nach 4 Monaten nimmt man den Dünger weg, wendet die Erde, breitet eine neue Schicht Erde darüber und neue Streu auf diese. Nach anderen 4 Monaten wiederholt man diese Operation und am Ende des Jahres betrachtet man die Vorbereitung der Erde als beendet (Regnault).

In Schweden bringt man in kleine hölzerne Hütten, die mit Fensterladen versehen sind, um das Licht auszuschliessen, dessen Einwirkung man für sehr nachtheilig hält, das Gemenge von Erde, kalkhaltigem Sand

oder Mergel und ausgelaugter Asche auf den von Holz oder von dichtem und festgestampftem Thone hergerichteten Fussboden. Das Begiessen der Haufen geschieht mit Rinderharn. Die Haufen haben eine Höhe von $2^1/_2$ bis 3 Fuss und reichen beinahe über die ganze Ausdehnung der Hütte. Nur an einer Seite derselben erhält man freien Platz, um die Erde beim Umschaufeln einmal nach der einen Seite, das andere Mal nach der anderen Seite werfen zu können, was des Sommers hindurch alle Woche, im Winter aber nur alle 2 bis 3 Wochen geschieht (Prechtl, Technologische Encyclopädie).

Die Verarbeitung der Salpetererde auf Salpeter, welche aus den Operationen des Auslaugens der Erde, der Umwandlung der in der Lauge enthaltenen verschiedenen Salpetersäuresalze in Salpeter und der Krystallisation des letzteren besteht, ist in dem Vorstehenden hier und da schon angedeutet worden. Die Operationen werden oft auf sehr rohe und einfache Weise ausgeführt, aber in den grösseren Anlagen zur Gewinnung des Salpeters tritt begreiflich ein möglichst rationelles Verfahren der Verarbeitung der Erde ein, welches in dem Folgenden beschrieben ist.

Das Auslaugen wird nach einem bestimmten Plane bewerkstelligt; man behandelt die Salpetererde wiederholt mit kleinen Mengen Wassers und gibt die Laugen so oft auf neue Erde, bis sie siedewürdig geworden sind, d. h. bis sie ungefähr 14 Proc. Salpeter enthalten. Dadurch wird die hinreichende Erschöpfung der Erde mit der möglichst geringen Menge Wasser erreicht.

Uebergiesst man z. B. in einem Auslaugegefässe 32 Cubikfuss reifer Erde, worin 80 Pfund Salpeter enthalten sind, mit 1000 Pfund Wasser und lässt man nach 12 Stunden die Lauge abfliessen, so erhält man 500 Pfund Lauge mit 40 Pfund Gehalt an Salpeter, während 500 Pfund Lauge ebenfalls mit 40 Pfund Gehalt an Salpeter aufgesogen zurückbleiben. Giesst man dann von Neuem 500 Pfund Wasser auf, so resultiren nach 12 Stunden wiederum 500 Pfund Lauge von 20 Pfund Gehalt an Salpeter, und setzt man das Auslaugen in dieser Weise fort, so werden stets Laugen gewonnen, von denen jede folgende um die Hälfte schwächer ist als die vorhergehende. Die Resultate eines sechsmaligen Auslaugens stellen sich wie folgt dar:

1.	Wasser	gibt	500	Pfd.	Lauge	A	enthaltend	40	Pfd. Salpeter
2.	„	„	500	„	„	B	„	20	„ „
3.	„	„	500	„	„	C	„	10	„ „
4.	„	„	500	„	„	D	„	5	„ „
5.	„	„	500	„	„	E	„	2·5	„ „
6.	„	„	500	„	„	F	„	1·25	„ „
3500 Pf.	Wasser	geb. dah.	3000	Pfd.	Lauge		enthaltend	78·75	Pfd. Salpeter.

Hätte man dagegen 3500 Pfund Wasser auf einmal auf die Erde gegeben, so würde man 3000 Pfund Lauge mit nur 68·6 Pfund Salpeter erhalten haben und 11·4 Pfund Salpeter würden in der Erde zurückgeblieben sein.

Die Laugen A und B, welche zusammen 60 Pfund Salpeter enthalten, werden nun auf eine neue Menge Erde gegeben, wo dann nach 12 Stunden 500 Pfund Lauge A′ von 70 Pfund Gehalt an Salpeter abfliessen. Diese

Lauge ist siedewürdig, sie enthält 14 Proc. Salpeter. Auf den Rückstand, in welchem 500 Pfund Lauge ebenfalls mit 70 Pfund Gehalt an Salpeter zurückgeblieben sind, gibt man die Lauge C von 10 Pfund Gehalt; es resultiren davon 500 Pfund Lauge B′ von 40 Pfund Gehalt, also von der Concentration der Lauge A, vom ersten Auslaugen. Der Rückstand wird nun mit der Lauge D, von 5 Pfund Gehalt, behandelt; es fliessen 500 Pfund Lauge C′ ab, deren Gehalt 22·5 Pfund beträgt, welche also nur wenig reicher ist, als die Lauge B. So fortfahrend erhält man durch Aufgiessen der Laugen E und F die Laugen D′ und E′ von resp. 12·5 und 6·9 Pfund Gehalt, und schliesslich durch zweimaliges Aufgiessen von reinem Wasser die Laugen F′ und G′, deren Gehalt resp. 3·4 und 1·7 Pfund beträgt. Mit den erhaltenen Laugen B′, C′, D′ . . . wird nun wieder genau, wie mit den Laugen A, B, C . . , operirt; man gibt sie auf eine neue Menge Erde, die in die ersten Auslaugegefässe gebracht worden ist. Die ausgelaugte Erde wird abermals zur Salpeterbildung benutzt; die Salpeterbildung soll in derselben rascher erfolgen, wenn sie nicht völlig erschöpft wurde.

Die erhaltene Lauge, die Rohlauge, eine Lösung aller löslichen Salze der Salpetererde, enthält neben Salpeter: salpetersaures Natrium, salpetersaures Calcium, salpetersaures Magnesium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefelsaures Calcium, Ammoniumsalze, und ist mehr oder weniger bräunlich gefärbt von organischen Substanzen, welche zum Theil von dem vorhandenen kohlensauren Ammonium in Lösung erhalten werden, welche also humusartiger Natur sind.

Die Umwandlung des salpetersauren Calciums und des salpetersauren Magnesiums der Lauge in Salpeter, das Brechen der Lauge, kann auf verschiedene und zwar directere oder indirectere Weise bewerkstelligt werden. Zunächst durch Pottasche oder Holzasche, wie es früher fast ausschliesslich geschah. Man gibt zu der Lauge, in den Behältern, in denen sie gesammelt wird, eine concentrirte Lösung von Pottasche, durch deren Gehalt an kohlensaurem und schwefelsaurem Kalium die Calcium- und Magnesiumsalze zerlegt werden, indem kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium und schwefelsaures Calcium niederfallen, während Kaliumsalze in Lösung bleiben. Die Menge der Pottasche muss so gross genommen werden, dass alle Calcium- und Magnesiumsalze, also auch das Chlorcalcium und Chlormagnesium, eine Zersetzung erleiden, weil keineswegs die Zersetzung des salpetersauren Calciums und des salpetersauren Magnesiums vor der Zersetzung der Chloride erfolgt, wie man früher wohl glaubte, sondern weil die Zersetzung aller Erdsalze gleichzeitig stattfindet. Anstatt der Pottaschenlösung kann natürlich auch eine Aschenlauge genommen werden, aber nicht zweckmässig ist es, die Salpeterlauge durch Asche zu filtriren oder die Salpetererde mit Asche zu vermengen und auszulaugen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen, weil in beiden Fällen entweder die Zersetzung unvollständig werden oder ein Ueberschuss an kohlensaurem und schwefelsaurem Kalium in die Lauge kommen kann. — Auch durch schwefelsaures Kalium allein kann die Salpeterlauge gebrochen werden, sie muss dazu aber vorher concentrirt werden, und es ist ein gleichzeitiger Zusatz von Kalkmilch erforderlich, um das entstandene lösliche schwefelsaure Magnesium zu zersetzen; es scheidet sich Magnesia und schwefelsaures Calcium aus.

Die gebrochene Lauge bleibt so lange stehen, bis sich der Niederschlag abgelagert hat, dann wird sie klar abgezapft oder abgehoben und zum Versieden gebracht. Um die Erscheinungen, welche sich bei dem Versieden zeigen, gehörig verstehen zu können, muss man sich vergegenwärtigen, dass die Lauge jetzt im Wesentlichen Salpeter, salpetersaures Natrium, Chlorkalium, Chlornatrium, färbende Stoffe, etwas schwefelsaures Calcium und eine geringe Menge anderer Calciumsalze oder Magnesiumsalze enthält, die letzteren, weil die Abscheidung des kohlensauren Calciums und des kohlensauren Magnesiums, durch das kohlensaure Kalium, in der Kälte nicht vollständig erfolgt, und weil ein Theil kohlensaures Magnesium wegen des Vorhandenseins von Ammoniumsalzen zurückgehalten wird[1]). Ferner muss man den Grad der Löslichkeit dieser verschiedenen Salze bei den verschiedenen Temperaturen ins Auge fassen. Es lösen nämlich 100 Thle. Wasser:

bei	0°	C.	13·3	Thle.	Salpeter	(Gay-Lussac)	
„	18°	„	29	„	„	„	
„	45°	„	74·6	„	„	„	
„	97°	„	236	„	„	„	[2])
bei	0°	C.	29·2	Thle.	Chlorkalium	(Gay-Lussac)	
„	12°	„	32·0	„	„	„	
„	17·5°	„	33·3	„	„	(Kopp)	
„	100°	„	57·0	„	„	„	
bei	0°	C.	35·5	Thle.	Chlornatrium	(Poggiale)	
„	12°	„	36	„	„	(Fehling)	
„	100°	„	39·9	„	„	„	

Das Versieden der Lauge wird in einem Kessel *A*, wie ihn Fig. 27 (a. f. S.) zeigt, ausgeführt. Beim Eintritte des Siedens und im Verlaufe desselben wirft die Lauge einen schmutzigen Schaum an die Oberfläche, den man von Zeit zu Zeit abnimmt und in die Auslaugegefässe gibt; kohlensaures Calcium und kohlensaures Magnesium scheiden sich aus, theils in Folge der Erhöhung der Temperatur, theils in Folge davon, dass Ammoniak entweicht, und auch schwefelsaures Calcium fällt nieder, in dem Maasse, als Wasser verdampft.

Damit diese Ausscheidungen und Fällungen nicht auf dem Boden des Kessels aufbrennen, lässt man zur betreffenden Zeit einen kleinen Kessel oder ein flaches schalenförmiges Gefäss *m* bis nahe auf den Boden des Siedekessels herab. Durch die an der Wand des Kessels nach aufwärts, in der Mitte des Kessels nach abwärts gehende Strömung werden die Ausscheidungen in dies Gefäss geführt. Man zieht den kleinen Kessel von Zeit zu Zeit aus der Lauge, lässt den flüssigen Inhalt ablaufen und entfernt den erdigen pulverigen Rückstand.

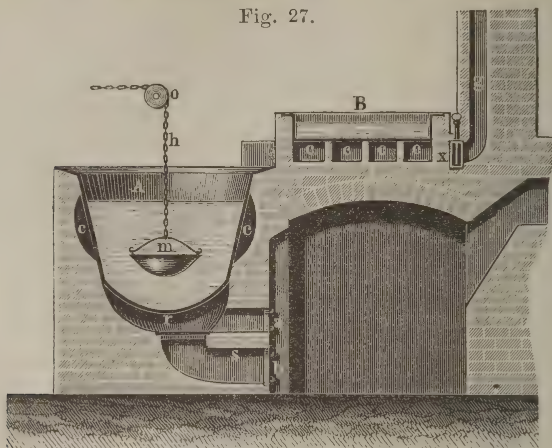
Zeigen sich die erdigen Ausscheidungen nicht mehr, so beginnt bald die Ausscheidung von krystallinisch körnigem Kochsalz (Chlornatrium)

---

[1]) Salpetersaures Natrium kommt stets in der Lauge vor, auch wenn dies Salz in der Salpetererde ursprünglich nicht enthalten war, weil sich salpetersaures Kalium und Chlornatrium in Lösung theilweise zu salpetersaurem Natrium und Chlorkaliun umsetzen. — [2]) Bei Gegenwart von Kochsalz wird die Löslichkeit des Salpeters nach Lemery, Vauquelin und Longchamp wesentlich vermehrt. Nach Riffault lösen 100 Thle. Wasser dann bei 100° 400 Thle. Salpeter.

und Chlorkalium, welche man mit einer Schaufel oder einem Schaumlöffel herauszieht. Durch Mässigen des Feuers kann die Bildung grösserer Krystallkörner erreicht werden, welche weniger Lauge zurückhalten.

Fig. 27.



Das Kochsalz, welches ausgeschieden wird, ist nicht allein das in der Lauge ursprünglich vorhandene, sondern auch das aus dem salpetersauren Natrium und dem Chlorkalium entstandene. Wird nämlich eine Lösung von salpetersaurem Natrium mit Chlorkalium versetzt und bei Siedhitze verdampft, so erfolgt die Bildung und Ausscheidung von Kochsalz, während Salpeter in Lösung bleibt. Es ist dies ein interessantes Beispiel einer durch verschiedene Löslichkeit herbeigeführten Zersetzung und es leuchtet ein, dass man alles vorhandene Chlorkalium in Salpeter verwandeln kann, wenn man beim Versieden der Lauge eine entsprechende Menge salpetersaures Natrium zusetzt (s. unten).

Während des Versiedens lässt man von Zeit zu Zeit Lauge aus der Vorwärmepfanne *B* nachfliessen, welche durch die Feuerluft geheizt wird, die von dem Kessel abzieht. Die Lauge hat die gehörige Concentration erreicht, wenn ein auf ein kaltes Blech oder auf einen kalten Teller gebrachter Tropfen erstarrt. Man lässt sie dann durch ruhiges Stehen sich klären und bringt sie hierauf iu grosse Krystallisationsgefässe, in denen der Salpeter, verunreinigt durch Chlornatrium und eventuell Chlorkalium und gefärbt, in Krystallen anschiesst (Rohsalpeter).

In der Mutterlauge befindet sich noch eine bedeutende Menge von Salpeter und von Chlornatrium, auch noch Chlorkalium, dessen Menge begreiflich davon abhängt, ob die Lauge unter Zusatz von salpetersaurem Natrium versotten wurde oder nicht. Sie wird zu der Rohlauge oder gebrochenen Lauge gegeben.

Das ausgeschiedene Kochsalz und eventuell Chlorkalium enthalten eine beträchtliche Menge concentrirter Salpeterlauge zurück, welche auf eine sehr sinnreiche Weise gewonnen zu werden pflegt. Man hängt nämlich einen kleinen Weidenkorb voll der Salze in siedendes Wasser, zieht diesen nach einiger Zeit heraus, bringt aufs Neue einen Korb voll

der Salze in das Wasser und so fort. Aus der Beschickung des ersten Korbes löst das Wasser den Salpeter und so viel Kochsalz und Chlorkalium, als es aufzulösen vermag, so dass also eine gesättigte Lösung der Chloride entsteht. Aus den Beschickungen der anderen Körbe kann dann natürlich nichts mehr von den Chloriden gelöst werden, der Salpeter allein geht in Lösung. Die Lösung wird der Salpeterlauge bei dem Versieden zugesetzt, die Chloride werden für sich verwerthet.

Wo schwefelsaures Natrium und Chlorkalium billig zu haben sind, lässt sich mit Vortheil der folgende indirecte Weg zum Brechen der Salpeter-Rohlauge einschlagen. Man versetzt, nach Longchamp, die Rohlauge in einem Gefässe, welches höher als der Siedekessel steht, mit schwefelsaurem Natrium in solcher Menge, dass die vorhandenen Kalksalze, nämlich das salpetersaure Calcium und das Chlorcalcium, vollständig zerlegt werden, und fügt zugleich so viel Kalkmilch hinzu, als zur Zersetzung der Magnesiumsalze erforderlich ist. Die Lauge, worin sich nun die Salpetersäure des Kalks und der Magnesia als salpetersaures Natrium und das Chlor des Chlorcalciums und Chlormagnesiums als Chlornatrium (Kochsalz) befinden, wird von dem entstandenen Bodensatze, der aus schwefelsaurem Calcium (Gyps) und Magnesia besteht, in den Siedekessel abgelassen und versotten. Nachdem der Schaum abgenommen und der sich ausscheidende Gyps, wie oben gelehrt, entfernt ist, fügt man, bei einer gewissen Concentration, allmälig Chlorkalium hinzu, wonach sich bei weiterem Verdampfen Kochsalz ausscheidet, welches man herauskrückt, indem Salpeter in der Flüssigkeit entsteht, da das salpetersaure Natrium, wie oben angegeben, unter diesen Umständen durch das Chlorkalium eine Zersetzung erleidet. Sobald der Krystallisationspunkt erreicht ist, lässt man die Lauge durch mehrstündige Ruhe sich klären uud schöpft sie dann in die Krystallisationsgefässe. Das schwefelsaure Natrium ist entweder aus den Salpetersäurefabriken oder aus den Sodafabriken zu erhalten, in den ersteren ist es Nebenproduct bei der Darstellung der Salpetersäure aus Chilesalpeter, in den letzteren wird es aus Kochsalz und Schwefelsäure für den Sodaprocess bereitet. Auch das Chlorkalium wird jetzt in bedeutender Menge gewonnen (Seite 89).

Raffiniren des Salpeters. — Der gewonnene Rohsalpeter ist, wie oben gesagt, nicht farblos, sondern von organischen Stoffen bräunlich gefärbt und enthält fremde Salze, namentlich Chlornatrium und Chlorkalium, deren Menge sehr verschieden ist. Die Reinigung geschieht durch die Operation des Raffinirens, welche in einem auf zweckmässige Weise ausgeführten Umkrystallisiren besteht. Das folgende Beispiel mag die Operation deutlich machen.

Man bringt in einen grossen kupfernen Kessel[1]) 1200 Pfund Wasser und 2400 Pfund rohen Salpeter, erhitzt und fügt, nachdem die Lösung erfolgt ist, nach und nach unter Umrühren noch so viel Salpeter hinzu, bis im Ganzen 6000 Pfund davon verbraucht sind. Das Verhältniss des Wassers zum Rohsalpeter ist so genommen, dass aller vorhandene Salpeter gelöst wird, nicht aber die ganze Menge der in dem Salpeter enthaltenen Chloride, namentlich des Kochsalzes.

---

[1]) Eine Brennmaterial ersparende Heizung eines solchen Kessels ist beschrieben und abgebildet in Dingl. pol. J. **117**, 46.

Gesetzt, der Rohsalpeter enthalte 6 Proc. Chlorkalium und 14 Proc. Kochsalz, so lässt sich die Wirkung der 1200 Pfund Wasser auf die 6000 Pfund desselben in folgender Weise veranschaulichen (vergl. S. 135, Anmerkung):

	Die 6000 Pfd. Rohsalpeter enthalten:		Die 1200 Pfd. Wasser lösen bei 100° C.
Chlorkalium . .	360 Pfd.	. . . . . .	684 Pfd.
Chlornatrium . .	840 „	. . . . . .	479 „ [1]
Salpeter. . . .	4800 „	. . . . . .	4800 „

Es bleiben also 840 — 479, das sind 361 Pfund Kochsalz ungelöst. Der Schaum, welcher schon während des Umrührens an die Oberfläche kommt, wird abgenommen und wenn das Sieden einige Zeit gedauert, wird auch das am Boden liegende Kochsalz herausgeharkt. Damit nun nicht, während der weiteren Verarbeitung der Lauge im Kessel, eine Ausscheidnng von Salpeter erfolge, verdünnt man die Lauge mit 800 Pfund Wasser. Hierauf wird die Lauge mit Leim geklärt. Man hat ungefähr 2 Pfund Leim in 40 Pfund heissem Wasser gelöst, gibt von dieser Lösung der siedenden Lauge unter tüchtigem Umrühren hinzu und schreckt die Lauge durch etwas kaltes Wasser ab, um das Sieden zu unterbrechen. Der Leim geht mit den färbenden organischen Stoffen eine Verbindung ein, welche auch die trübenden erdigen Theile der Lauge als Schaum in die Höhe führt, der sorgfältig abgenommen wird. Die Klärung geschieht meist in zwei Perioden, indem man anfangs nur $^2/_3$ der Leimlösung dazu verwendet.

Nach dem Abschäumen entfernt man das Feuer und lässt die Lauge auf etwa 90° C. herabkommen, bei welcher Temperatur man sie erhält, wenn noch weitere Klärung durch Absetzen erforderlich ist. Dann schöpft man die Lauge klar in die Krystallisationgefässe, in denen der Salpeter bei langsamem Erkalten in grossen Krystallen anschiesst. Es bleiben etwa 1200 Pfund Mutterlauge zurück.

Der Vorgang bei der Krystallisation, wenn die Lauge bis auf 18° C. erkaltet, lässt sich wie folgt veranschaulichen:

	Die Salpeterlösung enthält:		Die 1200 Pfd. Mutterlauge halten bei 18° C. in Lösung zurück		Folglich krystallisiren aus:
Salpeter . .	4800 Pfd.	. . . .	348 Pfd.	. . . .	4452 Pfd.
Kochsalz . .	479 „	. . . .	432 „	. . . .	47 „
Chlorkalium .	360 „	. . . .	400 „	. . . .	0 „

Dem auskrystallisirten Salpeter sind also 47 Pfund Kochsalz beigemengt. Durch ein nochmaliges Umkrystallisiren kann natürlich eine grössere Reinheit erhalten werden, weil dann alles Kochsalz in der Mutterlauge zurückbleibt.

Nach diesen Betrachtungen müssten mit grosser Leichtigkeit aus dem rohen Salpeter Krystalle von sehr reinem Salpeter erhalten werden; in der Wirklichkeit stellt sich indess die Sache etwas anders. Die

[1]) Otto hat die niedrigere Zahl 324 in der vorigen Auflage dieses Buches, 2. Abth., S. 180, welche der Löslichkeit des Kochsalzes nicht entspricht, vielleicht aber auf Beobachtung, bedingt durch die Gegenwart der anderen Salze, beruht. Im Handwörterbuche der Chemie, 7, 118, ist die Zahl 470 angegeben.

grossen Salpeterkrystalle zeigen nämlich in ihrem Innern, in der Richtung ihrer Längsaxen, Höhlungen, die durch Ueberwachsen von neuen Lagen Salz über die Unebenheiten schon entstandener Krystalle sich bilden. In diesen Höhlungen ist Mutterlauge in solcher Menge eingeschlossen, dass grosse trockne Krystalle, wenn man sie zerreibt, ein feuchtes Pulver geben. Dies ist die Ursache, dass grosse Krystalle von Salpeter nur äusserst schwierig und nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren frei von Chloriden erhalten werden. Verhindert man bei dem Acte der Krystallisation, durch Umrühren, die Bildung grosser Krystalle, so wird ein weit reineres Product erhalten, weil die entstehenden kleinen Krystalle solche Höhlungen nicht einschliessen, und es resultirt das Product in einer für viele Verwendungen sehr passenden Zertheilung.

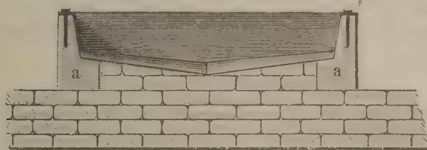
Wenn man daher den Salpeter für die unmittelbare Verwendung raffinirt, nicht für den Handel, für welchen man, wenigstens jetzt noch, grössere Krystalle verlangt, so operirt man auf folgende Weise. Sobald sich die Salpeterlauge in dem Siedekessel durch ruhiges Stehen bei 90° C. völlig geklärt hat, wird sie vorsichtig, vollkommen klar, in flache Krystallisationsbecken geschöpft, deren Gestalt Fig. 28 zeigt. Der Boden

Fig. 28.



dieser Becken besteht aus zwei geneigten Flächen, wie es aus dem Querschnitte (Fig. 29) ersichtlich ist. Die Krystallisation beginnt darin bald; sobald dieselbe anfängt, rührt man die Lauge unausgesetzt um, wodurch bewirkt wird, dass sich der Salpeter als weisses, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, als Salpetermehl, ausscheidet. In dem Maasse, als sich die Menge desselben vermehrt, zieht man es mit dem Rührhaken auf die höhere Seite des Bodens herauf, wo es so lange aufgehäuft liegen bleibt, bis die Lauge, so weit sie nicht aufgesogen zurückgehalten wird, wieder nach dem tieferen Theile zurückgeflossen ist. Man erkennt dies an dem Weisswerden der oberen Schicht, die man dann nach und nach mit einer Kelle abnimmt, um sie in die Waschkästen zu bringen. So arbeitet man fort, bis die Temperatur der Lauge nahezu auf die Temperatur der Luft gekommen ist, wonach man die Mutterlauge ausschöpft, was leicht geschehen kann, da man dem Becken eine leichte Neigung nach der einen schmalen Seite hin gibt.

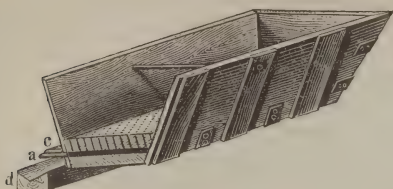
Fig. 29.



Die Waschkästen, in denen das Salpetermehl, nach dem Princip des Deckens des Zuckers, von der Mutterlauge befreit wird, sind in Fig. 30 (a. f. S.) abgebildet. Ihre Länge beträgt ungefähr 8 Fuss (rheinl.), ihre Breite 3 Fuss. Wenn die Mutterlauge abzutropfen aufhört, übergiesst man den Salpeter in denselben, mittelst einer Giesskanne, mit 60 Pfund

Wasser und lässt dies bei geschlossenen Abflussöffnungen einige Stunden damit in Berührung. Hierauf öffnet man die Zapfen der Ausflussöffnungen *ac* und lässt die Lauge vollständig abtropfen. Auf gleiche Weise wird mit einem zweiten und dritten Waschwasser verfahren. Die Lauge von dem ersten Waschen und ein Theil der Lauge vom zweiten Waschen kommen zu der Mutterlauge in die Krystallisirbecken, der reinere Theil der Lauge vom zweiten Waschen und die Lauge vom dritten Waschen, welche eine gesättigte Salpeterlösung darstellen, die nicht mehr auflösend auf Salpeter, wohl aber auf Chloride wirkt, dienen zum ersten Waschen des Salpetermehls, so dass man also nur beim Beginn der Arbeit reines Wasser zum ersten Waschen nimmt, im späteren Verlaufe das Waschen nur mit reinem Wasser beendet. Das hinreichend gewaschene Mehl bleibt nun einige Tage in den Waschkästen, dann wird es unter stetem Umrühren in einer Trockenpfanne getrocknet, welche die Wärme von der Feuerluft erhält, die von dem Siedekessel abzieht. Eine Raffinirung von 6000 Pfund Rohsalpeter liefert durchschnittlich 3000 bis 3500 Pfund reinen Salpeter (Knapp, Chemische Technologie).

Fig. 30.



Wenn man bei dem Raffiniren des Salpeters auf Salpetermehl arbeitet, benutzt man auch wohl die von diesem abfliessenden, mit Salpeter gesättigten Waschwasser zum vorläufigen Reinigen des Rohsalpeters. Anstatt den Rohsalpeter, wie oben angegeben, mit kochendem Wasser so zu behandeln, dass Kochsalz ungelöst bleibt, tränkt man denselben mit den fraglichen Waschwässern, lässt ihn damit 12 Stunden stehen, schöpft ihn aus und lässt ihn abtropfen. Da, wie gesagt, die Waschwässer mit Salpeter gesättigt sind, so lösen sie von diesen nichts auf, wohl aber die fremden, den Rohsalpeter begleitenden Salze. Der so behandelte Rohsalpeter wird dann vollständig in siedendem Wasser gelöst, die Lösung wird geklärt u. s. w.

Darstellung des Salpeters aus Natriumsalpeter. — Die Bereitung des Salpeters aus dem Chilesalpeter, Natriumsalpeter (siehe salpetersaures Natrium und oben S. 129) hat in neuerer Zeit mehr und mehr Platz gegriffen, und nicht mehr allein in Frankreich, wie früher, sondern auch in Deutschland werden sehr bedeutende Mengen von Salpeter aus Natriumsalpeter fabricirt, dessen Einfuhr deshalb in dem Maasse gestiegen ist, als die Einfuhr des Kaliumsalpeters sich vermindert hat. Von den verschiedenen Methoden, den Natriumsalpeter mittelst eines Kaliumsalzes in Kaliumsalpeter umzusetzen, wird am meisten diejenige befolgt, bei welcher Chlorkalium das umsetzende Salz ist, und wie anfangs die bedeutende Menge dieses Salzes, welche man aus der Mutterlauge des Meerwassers, der Salinen, des Varecs und Kelps u. s. w. abzuscheiden lernte (Seite 90), zu der fabrikmässigen Bereitung von Salpeter aus Natriumsalpeter mittelst dieses Salzes führte, so förderte später die Verwendung dieses Salzes für unseren Zweck dessen Gewinnung sehr. Jetzt wird, wie wir S. 89 gesehen haben, das meiste Chlorkalium aus den Stassfurter Salzen gewonnen.

Es ist schon oben, Seite 136, angegeben worden, dass salpetersaures Natrium und Chlorkalium in kochender Lösung sich wechselseitig zu salpetersaurem Kalium und Chlornatrium zersetzen, und das Verfahren von Longchamp, die Salpeterrohlauge mittelst schwefelsauren Natriums und Chlorkaliums zu brechen (S. 137), gründet sich auf diese Zersetzung. Um nun aus dem Chilesalpeter des Handels mittelst Chlorkalium Salpeter darzustellen, versiedet man die mit Chlorkalium versetzte Lösung des Chilesalpeters; es scheidet sich Kochsalz aus, das man herauszieht, und in der Flüssigkeit bleibt Salpeter, welcher beim Erkalten entweder in gösseren Krystallen oder als Salpetermehl erhalten wird, je nachdem man die Krystallisation ungestört erfolgen lässt, oder durch Rühren stört. Die Reinigung des Salpeters von der anhängenden Kochsalzlauge findet auf früher beschriebene Weise statt. 85·2 Thle. Natriumsalpeter erfordern 74·6 Thle. Chlorkalium zur Zersetzung; um dies Verhältniss wenigstens annähernd zu treffen, muss begreiflich der Gehalt des Chilesalpeters an salpetersaurem Natrium wenigstens annähernd ermittelt werden, ebenso der Gehalt des Chlorkaliums, wenn dies erhebliche Mengen von fremdem Salze enthalten sollte.

Nach Anthon, welcher eine specielle Anleitung zur Umwandlung des Natriumsalpeters in Kaliumsalpeter mittelst Chlorkalium gibt[1]), ist es nicht nöthig, beide Salze zu lösen, reicht es aus, den Chilesalpeter in dem gleichen, oder etwas mehr als dem gleichen Gewichte Wasser zu lösen, die Lösung zum Sieden zu erhitzen, unter fortwährendem Rühren das abgewogene Chlorkalium (in kleinen Krystallen oder grob gepulvert und gesiebt) einzutragen und eine halbe Stunde lang zu kochen. Die Umsetzung ist dann beendet, es schwimmt Kochsalz als Krystallmehl in der Flüssigkeit, zu dessen Entfernung er den Weg einschlägt, der beim Versieden der Salpeterrohlauge zur Beseitigung der Erdsalze angegeben ist. Er hängt nämlich eine Schale oder mehrere Schalen in den Kessel, damit sich in diesen das Kochsalz ansammele. Ein Theil des Kochsalzes setzt sich indess auch am Boden des Kessels fest und muss von Zeit zu Zeit losgestossen und herausgezogen werden. Das Kochsalz kommt in kleine Abtropfbottiche, aus denen die Lauge in den Kessel zurückfliesst, es wird schliesslich mit Wasser oder Kochsalzlösung abgewaschen. Sobald die Ausscheidung des Kochsalzes beendet ist, lässt er die Flüssigkeit durch Ruhe sich klären und zieht sie dann mittelst eines bleiernen Hebers in eiserne Krystallisirgefässe. Die angeschossenen Salpeterkrystalle (Rohsalpeter), welche weniger als 1 Proc. Chlornatrium enthalten, werden leichthin zerkleinert, mit so viel Waschwasser oder Mutterlauge vom Raffiniren des Salpeters übergossen, als erforderlich ist, die Zwischenräume zu füllen, und damit bis 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abzapfen der Lösung beträgt der Gehalt an Chlornatrium im Salpeter nur noch $^1/_5$ Proc. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt, raffinirt. Wie die Mutterlauge und die Waschwasser vom Raffiniren zum Reinigen der ersten Krystallisation des Rohsalpeters dienen, so werden die Mutterlauge und das Waschwasser des Rohsalpeters beim Sieden verwandt, nämlich zum Lösen des Natriumsalpeters benutzt. Ob die

---

[1]) Dingl. pol. J. **149**, 39; Chem. Centralbl. 1858, 569; Wagn. Jahresber. 1858, 154.

Mutterlauge vom Rohsalpeter unzersetztes salpetersaures Natrium enthält oder nicht, lässt sich am specifischen Gewichte desselben erkennen; ist dies bei 10⁰ R. höher als 1·325 (35½⁰ B.), so ist darin salpetersaures Natrium vorhanden. Eine gesättigte Lösung von Kaliumsalpeter und Chlorkalium — eine solche ist die Mutterlauge, wenn salpetersaures Natrium nicht im Ueberschusse angewandt wurde — hat nämlich das angegebene specifische Gewicht.

Da aus einer heissen, concentrirten Lösung von gleichen Molecülen salpetersaurem Natrium und Chlorkalium beim Erkalten salpetersaures Kalium krystallisirt, so wäre zu versuchen, ob sich nicht zweckmässsig zuerst auf diese Weise ein Theil des Salpeters gewinnen liesse.

Anstatt des Chlorkaliums ist auch Pottasche zur Zersetzung des salpetersauren Natriums empfohlen und angewandt worden. Versiedet man nämlich eine gemischte Lösung von salpetersaurem Natrium und Pottasche oder lässt man in siedende concentrirte Pottaschenlösung eine ebenfalls concentrirte und siedende Lösung von salpetersaurem Natrium fliessen, so scheidet sich wasserfreies kohlensaures Natrium aus; kohlensaures Kalium und salpetersaures Natrium setzen sich zu kohlensaurem Natrium und salpetersaurem Kalium um. Natürlich muss berücksichtigt werden, dass die Pottasche neben kohlensaurem Kalium auch Chlorkalium und schwefelsaures Kalium enthält, und dass der Gehalt an kohlensaurem Kalium sehr verschieden ist. Das sich ausscheidende kohlensaure Natrium wird in dem Maasse, als es sich ausscheidet und so lange es sich beim Versieden ausscheidet, an eine Seite der flachen Pfanne gezogen und von Zeit zu Zeit herausgekrückt. Aus der geklärten Salpeterlösung gewinnt man den Salpeter auf oben beschriebene Weise am besten als Salpetermehl. Das erhaltene kohlensaure Natrium kann von dem anhängenden Salpeter durch eine Operation gereinigt werden, welche im Principe der gleicht, wodurch man in Salpetersiedereien den Antheil Salpeter gewinnt, welcher von den Chloriden zurückgehalten wird. Man füllt einen Kessel zur Hälfte mit Wasser, wirft das kohlensaure Natrium hinein, bis er voll ist, und erhitzt zum Sieden. Es löst sich aller Salpeter und von dem kohlensauren Natrium so viel, dass das Wasser damit gesättigt ist. Den ungelöst gebliebenen Antheil schöpft man heraus und lässt ihn abtropfen. Man wirft dann eine neue Quantität des Natriumsalzes ein; aus dieser wird begreiflich nur der Salpeter gelöst; man zieht das gereinigte Salz heraus, gibt wieder zu reinigendes Salz hinzu und so fort, bis die Flüssigkeit zu reich an Salpeter geworden ist, worauf man sie verdampft, um das kohlensaure Natrium möglichst vollständig zu trennen. Die bleibende Lauge wird wie die frische Lösung von Natriumsalpeter und Pottasche behandelt [1]).

Nachdem schon früher von Landmann Aetzkali zur Zerlegung des salpetersauren Natriums in Vorschlag gebracht worden war [2]), ist später auch von Schnitzer die Anwendung von Aetzkali zur Umwandlung des salpetersauren Natriums in Salpeter empfohlen worden [3]), weil auf diese Weise eine Lösung erhalten wird, in welcher sich neben Salpeter kein anderes krystallisirbares Salz befindet. Aequivalente Mengen von Chilesalpeter und Pottasche werden im siedenden Wasser gelöst, dann wird

[1]) Vergl. auch Wöllner, Polyt. Centralbl. 1860, 616; Chem. Centralbl. 1860, 396; Wagn. Jahresber. 1860, 204; auch Gentele, Dingl. pol. J. **118**, 200. — [2]) Dingl. pol. J. **117**, 78. — [3]) Dingl. pol. J. **162**, 132; Chem. Centralbl. 1861, 555.

so viel gelöschter Kalk in die Lösung getragen, als zur Umwandlung des kohlensauren Natriums in Aetznatron erforderlich ist, die klare Lauge von dem kohlensauren Calcium, nachdem sich dieser abgelagert, getrennt und zum Auskrystallisiren des Salpeters hingestellt. Die als Mutterlauge bleibende Aetznatronlauge gibt, verdampft, nochmals Salpeterkrystalle. Die dann bleibende Lauge ist zu unrein, um als Aetzlauge verwandt zu werden — sie enthält Salze aus der Pottasche —, Schnitzer schlägt vor, dieselbe zur Darstellung von Seignettsalz aus dem gewöhnlichen kalkhaltigen gereinigten Weinstein zu benutzen, aus dem Seignettsalze durch Salzsäure reinen kalkfreien Weinstein zu fällen u. s. w. oder dasselbe durch Behandeln mit Gyps zu zersetzen, das resultirende weinsaure Calcium auf Weinsäure zu verarbeiten und aus der vom weinsauren Calcium abgegangenen Flüssigkeit schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium durch Krystallisation darzustellen (a. a. O.).

Bolley, welcher die verschiedenen Methoden der Darstellung von Kaliumsalpeter aus Natriumsalpeter kritisch beleuchtete [1]), gab früher, als das Chlorkalium noch relativ theuer war, einer Methode den Vorzug, welche sich auf Duflos' Vorschlag gründet, aus salpetersaurem Natrium und Chlorbaryum durch Umsetzung salpetersaures Baryum zu gewinnen. Das erhaltene salpetersaure Baryum soll nämlich durch schwefelsaures Kalium oder durch Pottasche in salpetersaures Kalium und schwefelsaures Baryum oder kohlensaures Baryum zerlegt werden. Das Chlorbaryum ist jetzt sehr billig aus natürlichem kohlensaurem Baryum (Witherit) und Salzsäure zu bereiten (siehe Chlorbaryum), das schwefelsaure Baryum wird als Barytweiss, Permanentweiss (*Blanc fixe*) verwerthet (s. schwefelsaures Baryum), das kohlensaure Baryum dient zur Darstellung von Chlorbaryum.

Es wird auf folgende Weise operirt. Man löst die äquivalente Menge Chlorbaryum und Chilesalpeter (dessen Gehalt an Natriumsalpeter zu ermitteln ist) in siedendem Wasser — das erstere Salz in dem doppelten, das andere Salz in dem gleichen Gewichte Wasser — und vermischt die Lösungen, wo dann beim Erkalten salpetersaures Baryum krystallisirt. Die Mutterlauge gibt eingedampft noch mehr davon. Aus der dann bleibenden Mutterlauge, welche neben Kochsalz noch etwas Baryumsalz enthält, wird durch schwefelsaures Natrium Barytweiss gefällt. Das salpetersaure Baryum wird durch schwefelsaures Kalium oder Pottasche in kochender Flüssigkeit zersetzt, so dass alles Baryum als schwefelsaures oder kohlensaures Baryum abgeschieden wird, während Kaliumsalpeter in Lösung bleibt, der dann aus der Lösung in grösseren Krystallen und als Krystallmehl erhalten werden kann.

Der Salpeter krystallisirt unter gewöhnlichen Umständen in langen, gestreiften, sechsseitigen Säulen, welche in eine sechsseitige Pyramide enden (zwei- und zweigliedrig, Fig. 31, 32 und 33, a. f. S.). Die Krystalle sind wasserfrei, geben aber zerrieben meistens ein etwas feuchtes Pulver, weil sie Mutterlauge eingeschlossen enthalten (S. 139). Diese gewöhnliche Form des Salpeters entspricht der selteneren Form des kohlensauren Calciums, der Arragonitform. Frankenheim [2]) hat zuerst beobachtet, dass beim Krystallisiren des Salpeters aus Tropfen seiner Lösung mikroskopi-

[1]) Dingl. pol. J. **155**, 418; Chem. Centralbl. 1860, 329. — [2]) Pogg. Ann. **92**, 351.

sche Krystalle sich bilden können, die der gewöhnlichen Form des kohlensauren Calciums entsprechen, nämlich Rhomboëder sind. Diese Krystalle zeigen indess bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Beständigkeit, sie

Fig. 31.

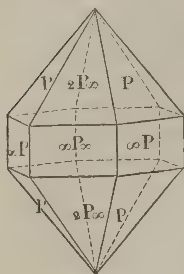


Fig. 32.

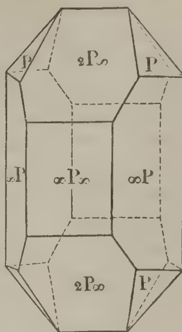
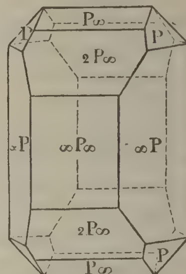


Fig. 33.



werden bei Berührung mit prismatischem Salpeter sowie beim Ritzen mit einem harten Körper in ein Aggregat von Krystallen der gewöhnlichen Form übergeführt.

Der Salpeter schmeckt kühlend und ein wenig bitter; in grösseren Dosen wirkt er als Gift. Schon unter der Glühhitze (339^0 nach Person, 352^0 nach Carnelley) schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit; vor dem Schmelzen geht er in die Arragonitform über. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Salz zu einer grobstrahlig krystallinischen Masse, deren specifisches Gewicht ungefähr 2·1 ist. Ein selbst geringer Gehalt an Kochsalz und anderen fremden Salzen bewirkt, dass der erstarrte Kuchen, und zwar zuerst in der Mitte, die krystallinische Beschaffenheit nicht zeigt (S. 149). In stärkerer Hitze wird der Salpeter zerlegt, er gibt anfangs Sauerstoff, dann auch Stickstoff aus und es bleibt salpetrigsaures Kalium oder Kali zurück. Man schmilzt wohl den Salpeter für den Handel, um sein Volumen zu vermindern, was indessen nicht zu empfehlen ist, da sich die geschmolzene Masse schwierig pulverisiren und lösen lässt und da leicht bei dem Schmelzen eine theilweise Zersetzung stattfindet.

Das *Sal prunellae* oder das *Nitrum tabulatum* der Apotheken ist ebenfalls geschmolzener Salpeter. Der Salpeter wird dazu bei gelinder Wärme in einem hessischen Tiegel oder in einer Porcellankruke geschmolzen. Dann schöpft man ihn mit dem Kopfe einer gewöhnlichen Thonpfeife aus, an welchem unten eine kleine Oeffnung gebohrt worden ist, und lässt die aus dieser Oeffnung hervorquellenden Tropfen auf eine Steinplatte oder ein reines Metallblech fallen. Zu starkes Erhitzen des Salpeters ist zu vermeiden. Früher setzte man dem schmelzenden Salpeter etwas Schwefel zu; das Präparat enthielt dann auch schwefelsaures Kalium.

Der Salpeter gehört zu den Salzen, welche, wenn sie in Lösung gehen, eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur hervorbringen. Man bemerkt dies deutlich an dem langsamen Steigen der Temperatur, wenn man Salpeter, um ihn zu lösen, mit Wasser übergossen, in einem

über Feuer stehenden Kessel erhitzt. Die Löslichkeit wächst sehr rasch mit der Temperatur, so dass aus einer heiss bereiteten, gesättigten Lösung beim Erkalten ein grosser Theil des Salzes auskrystallisirt. Die von Gay-Lussac für die Löslichkeit gefundenen Zahlen sind schon Seite 135 angegeben. Eine ausführlichere Tabelle hat Mulder nach den Versuchen von Gay-Lussac, Karsten, Longchamp, Gerlach und eigenen Versuchen berechnet. Danach lösen 100 Thle. Wasser bei

0° . . .	13·3 Thle.	65° . . .	124 Thle.
5 . . .	17·1 "	70 . . .	139 "
10 . . .	21·1 "	75 . . .	155 "
15 . . .	26·0 "	80 . . .	172 "
20 . . .	31·2 "	85 . . .	189 "
25 . . .	37·3 "	90 . . .	206 "
30 . . .	44·5 "	95 . . .	226 "
35 . . .	54 "	100 . . .	247 "
40 . . .	64 "	105 . . .	272 "
45 . . .	74 "	110 . . .	301 "
50 . . .	86 "	114 . . .	326 "
55 . . .	98 "	114·1 . . .	327·4 "
60 . . .	111 "		

Salpeter.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung bei 15° ist nach Gerlach[1]):

Proc. KNO_3	Specifisches Gewicht
1	1·00641
2	1·01283
3	1·01924
4	1·02566
5	1·03207
6	1·03870
7	1·04534
8	1·05197
9	1·05861
10	1.06524
11	1·07215
12	1·07905
13	1·08596
14	1·09286
15	1·09977
16	1·10701
17	1·11426
18	1·12150
19	1·12875
20	1·13599
21	1·14361.

Der Siedepunkt der gesättigten Salzlösung ist nach Mulder 114·1°, nach Griffith 114·5°, nach Magnus 118°. 1 Thl. Salpeter löst sich in

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 8, 286.

1·4 Thln. Salpetersäurehydrat, bei 20° in 3·8 Thln., bei 123° in 1 Thl. Salpetersäure von 1·423 specifischem Gewicht. Auch in wässerigem essigsaurem Kalium ist er löslich. In absolutem Alkohol ist der Salpeter unlöslich, in wässerigem Weingeiste dem Wassergehalte entsprechend löslich. Nach H. Schiff[1]) lösen 100 Thle. Weingeist von

10 Gew.-Proc. . . .	13·2 Thle.
20 " " . . .	8·5 "
30 " " . . .	5·6 "
40 " " . . .	4·3 "
50 " " . . .	2·8 "
60 " " . . .	1·7 "
80 " " . . .	0·4 "

1 Thl. Salpeter ist ferner in 10 Thln. Glycerin von 1·225 specifischem Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur löslich (A. Vogel[2]).

Der Salpeter ist ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel. Auf glühende Kohlen geworfen, schmilzt er und bewirkt eine lebhafte Verbrennung der Kohle. Ein Gemenge von gepulvertem Salpeter und Kohlenpulver brennt, angezündet, lebhaft ab; der Sauerstoff der Salpetersäure verwandelt den Kohlenstoff der Kohle in Kohlensäure, welche theils an das Kali des Salpeters gebunden wird, theils mit dem Stickstoffe der Salpetersäure entweicht [$4\,KNO_3 + 5\,C = 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2$]. Ist mehr Kohle vorhanden, so entsteht auch Kohlenoxydgas, die Verbrennung ist dann weniger lebhaft. Wird ein Gemenge von Salpeter und Schwefel in einen glühenden Tiegel getragen, so verbrennt der Schwefel mit glänzend weissem Lichte und es entsteht schwefelsaures Kalium; entzündet man ein Gemenge von gepulvertem Salpeter und gepulvertem Schwefel, so brennt es ebenfalls mit starker Lichtentwickelung ab und es bleibt schwefelsaures Kalium zurück; ist Schwefel in grösserer Menge vorhanden, so tritt auch schweflige Säure auf ($2\,KNO_3 + 2\,S = K_2SO_4 + SO_2 + N_2$). Glüht man Metalle mit Salpeter, so werden dieselben, mit Ausnahme einiger wenigen, oxydirt, und ist das Oxyd eine Säure, so entsteht das Kaliumsalz derselben (Arsen, Antimon, Mangan, selbst Eisen). Organische Stoffe werden ebenfalls beim Erhitzen mit Salpeter verbrannt; ein Gemenge von Salpeter und Weinstein verglimmt, angezündet, zu kohlehaltigem kohlensaurem Kalium.

Die Verwendungen des Salpeters sind sehr mannigfaltige. Der Salpeter ist neben dem Chilesalpeter das Material für die Bereitung der Salpetersäure und bildet im Allgemeinen den Ausgangspunkt für die Darstellung aller anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, der übrigen Salpetersäuresalze und der Salpetrigsäuresalze. — Wegen der Temperaturerniedrigung, welche beim Auflösen des Salpeters in kaltem Wasser stattfindet, benutzt man ihn in Indien in grosser Ausdehnung zum Kühlen des Trinkwassers. Auch bei uns dient er, wo es an Eis fehlt, zum Kühlen von Wein und dergleichen, sowie zu kalten Umschlägen. 50 Thle. Salpeter, 57 Thle. Chlorkalium und 32 Thle. Salmiak sind eine hierzu sehr geeignete Mischung. Man übergiesst das fein gepulverte Salzgemisch mit möglichst kaltem Wasser, stellt die Flaschen mit den zu kühlenden Ge-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 365. — [2]) N. Repert. Ph. **16**, 557.

tränken in die Flüssigkeit, oder füllt dieselbe in Thierblase, wenn sie zu kalten Umschlägen benutzt werden soll. — Er besitzt stark antiseptische (fäulnisswidrige) Eigenschaften und wird deshalb zum Conserviren von Fleich angewandt. 3 Pfd. Kochsalz, $1^1/_2$ Loth Salpeter, $^1/_2$ Pfd. Zucker und 20 Pfd. Wasser geben eine gute Fleischbeize. — Ein Gemisch aus gepulvertem Salpeter und concentrirter Schwefelsäure dient, noch warm angewandt, zur Bereitung der in Aether löslichen Schiessbaumwolle, und in der Technik benutzt man Gemische aus Salpeter und mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure anstatt der Salpetersäure zum Beizen der Metalle, d. h. zum Reinigen der Metalle von Oxyden.

Die ausgedehnteste Anwendung erleidet der Salpeter bei der Fabrikation von Schiesspulver (s. unten) und von schiesspulverähnlichen Mischungen, zu Feuerwerkssätzen und dergleichen. — Das Bucher'sche Feuerlöschmittel besteht aus 60 bis 66 Thln. Salpeter, 30 bis 36 Thln. Schwefel, 3·5 bis 4 Thln. Kohle. Es befindet sich festgestampft in runden, flachen Pappdosen, welche angezündet in geschlossene Räume geworfen werden, in denen ein Brand entstanden ist. Die bei seiner Verbrennung sich reichlich entwickelnde schweflige Säure verdrängt die Luft und löscht den Brand. Seine Anwendbarkeit ist eine sehr beschränkte. — 3 Thle. Salpeter, 1 Thl. Schwefel, 1 Thl. Sägespäne bilden Baumé's Schnellfluss, so genannt, weil das Gemisch, wenn es in eine Wallnussschale gedrückt und angezündet wird, eine vorher hineingesteckte kleine Silbermünze zum Schmelzen bringt. Es entsteht dabei nämlich leicht schmelzbares Schwefelsilber. — 24 Thle. Salpeter, 7 Thle. Schwefel und 2 Thle. Realgar (rothes Schwefelarsen) geben die Mischung zu indianischem Weissfeuer, welche, in eine Hülse von Papier oder Pappe oder in eine hölzerne Schachtel gepackt und angezündet, mit blendend weisser Flamme ruhig abbrennt und zu Signallichten benutzt werden kann. Ein Gemenge von 48 Thln. Salpeter, $13^1/_4$ Thln. Schwefel und $7^1/_4$ Thln. Schwefelantimon brennt ebenfalls mit sehr weisser Flamme ab. — Ein inniges Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trocknem kohlensaurem Kalium und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, wenn es langsam auf einem Eisenbleche erhitzt wird, erst schmilzt und bald darauf äusserst heftig mit betäubendem Knalle explodirt. Man wende davon nicht mehr als eine Messerspitze voll zu dem Versuche an. Es entsteht zuerst, durch Einwirkung auf das kohlensaure Kalium, Schwefelleber, wie man an der Farbe der schmelzenden Masse erkennt, dann wird diese plötzlich durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt und Stickgas entbunden.

Der Salpeter ist ein sehr geschätztes Medicament und wird in den Apotheken zur Darstellung verschiedener Präparate benutzt. Zur Bereitung des gereinigten Salpeters der Apotheken, des *Kali nitricum purum*, wird der Salpeter des Handels durch Lösen in siedendem Wasser und langsames Erkaltenlassen der colirten oder filtrirten Lösung umkrystallisirt. Man erhält dann lange klingende Prismen. Besser ist es, die Bildung grösserer Krystalle durch Stören der Krystallisation zu verhindern, also Salpetermehl darzustellen, wie bei dem Raffiniren des Salpeters (S. 139). Man fängt die colirte oder filtrirte Lösung in einem Gefässe aus Steinzeug auf und rührt sie mässig bis zum völligen Erkalten mit einem reinen hölzernen Spatel, bringt hierauf das krystallinische Pulver

in eine Zuckerhutform, deren Spitze durch Baumwolle oder Wolle verstopft ist (bei kleineren Mengen in einen abgesprengten Retortenhals), und lässt die Mutterlauge abtropfen. Dann ebnet man den Salzbrei und bedeckt ihn mit einer doppelten Schicht sehr dichten Seidenpapiers, so dass die Ränder des Papiers an der Wand der Form in die Höhe stehen, damit aufgegossenes Wasser nicht anders als durch das Papier in die Salzmasse eindringen kann. Man giesst nun destillirtes Wasser, etwa einen halben Zoll hoch, auf das Papier; es sickert ganz gleichmässig durch, sättigt sich in der oberen Schicht des Krystallmehls mit reinem Salpeter und verdrängt die anhängende Mutterlauge. Von Zeit zu Zeit prüft man die abfallenden Tropfen mit Silberlösung auf Chloride. Wenn diese nicht mehr oder doch nur sehr schwach reagirt, lässt man den Apparat einige Zeit stehen, bis das Abtropfen aufhört, dann bringt man das Salz auf Hürden, die mit Papier bedeckt sind, und trocknet es im Trockenofen (Mohr).

Ein für manche Fälle sehr empfehlenswerthes Verfahren, die Chloride zu beseitigen, welche dem Salpeter anhängen, ist von Grote angegeben worden. Man besprengt den gepulverten Salpeter in einer Porcellanschale mit etwas Salpetersäure und erwärmt unter Umrühren einige Zeit lang. Alle Chloride werden auf diese Weise sehr leicht und vollständig zersetzt und man erhält beim Auflösen und Krystallisiren ein vollkommen reines Salz. Zur Reinigung kleiner Mengen des Salzes ist dies Verfahren vorzüglich geeignet, und ebenso kann es mit Vortheil benutzt werden, um aus der an Chloriden reichen Mutterlauge, von der Reinigung grösserer Mengen Salpeters, die Chloride zu entfernen. Man hat nur diese Mutterlauge mit etwas Salpetersäure zu vermischen und einzudampfen. Soll der Salpeter für die Darstellung von reiner Salpetersäure gereinigt werden, so wird nicht Salpetersäure, sondern verdünnte Schwefelsäure zum Besprengen genommen, und das Umkrystallisiren ist dann natürlich überflüssig. Dasselbe gilt für die Reinigung der Mutterlaugen zu demselben Zwecke, für welchen sie am besten zu verwerthen sind, da aus ihnen, wegen des Gehalts an salpetersaurem Natrium, ein feucht werdender Salpeter resultirt (Mohr).

Die Reinheit und die Verunreinigungen des Salpeters ergeben sich auf folgende Weise. Reiner Salpeter ist vollkommen weiss und trocken. Feuchte Beschaffenheit rührt in der Regel von einem Gehalte an salpetersaurem Natrium, bei Rohsalpeter auch wohl von salpetersaurem Calcium und Chlorcalcium her. — Rohsalpeter lässt beim Behandeln mit Wasser eine geringe Menge unlöslicher Substanzen zurück. — Die Lösung des Rohsalpeters gibt mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium bisweilen einen Niederschlag, wegen des Gehalts an Kalk- und Magnesiasalzen. In diesem Falle wird bei der Reinigung desselben der Lösung etwas kohlensaures Kalium zugegeben, um diese Erdsalze zu zersetzen. Noch sicherer wird ein Gehalt an Kalksalzen durch oxalsaures Ammonium, ein Gehalt an Magnesiumsalzen, nach Entfernung des Kalks, durch phosphorsaures Natrium und einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit erkannt. — Das Vorhandensein von Schwefelsäuresalzen ist durch Chlorbaryum, das Vorhandensein von Chloriden durch salpetersaures Silber zu ermitteln. Metalle, wie Eisen, Kupfer, sind durch Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nachzuweisen. Die Stärke der Reaction lässt in

beiden Fällen annähernd den Betrag der Verunreinigungen erkennen. — Völlig reiner Salpeter wird durch keins der genannten Reagentien afficirt.

Die Salpeterprobe. — Für Diejenigen, welche sich den eigenen Bedarf an reinem Salpeter durch Raffiniren des Rohsalpeters darstellen, wie z. B. die meisten Schiesspulferfabriken, würde ein einfaches, leicht ausführbares und doch hinreichend genaues Verfahren zur Prüfung des Rohsalpeters auf seinen Gehalt an Salpeter sehr erwünscht sein. Leider fehlt es an einem solchen, denn es befriedigen die vorgeschlagenen Salpeterproben in der einen oder anderen Hinsicht nicht [1]).

In Schweden, wo jeder Grundeigenthümer verpflichtet ist, dem Staate ein gewisses Quantum Salpeter von bestimmter Reinheit abzuliefern, findet die Prüfung nach einem von G. Schwarz angegebenen Verfahren statt. Der Salpeter wird in eisernen Giesskellen geschmolzen und dann in kleine Blechkästen ausgegossen, so dass nach dem Erkalten ein mindestens zolldicker Kuchen entsteht. Ist der Salpeter rein, so erscheint der Kuchen durchweg grobstrahlig, krystallinisch auf dem Bruche; enthält er Kochsalz, so verliert sich die grobstrahlige Beschaffenheit in dem Maasse, als die Menge desselben grösser ist. Nach Berzelius macht eine Beimengung von $^1/_4$ auf 20 den Kuchen schon weniger grobstrahlig, bei $^1/_2$ auf 20 zeigt sich in der Mitte des Kuchens ein Streifen, welcher nicht strahlig ist; bei $^2/_3$ auf 20 ist nur noch die Kante des Kuchens strahlig, und bei grösserem Gehalte an Kochsalz verschwindet das Strahlige gänzlich (S. 144). Der Einnehmer ist gehalten, den strahligen Salpeter als rein anzunehmen und für den unreinen ein entsprechend grösseres Quantum zu fordern. Diese Art und Weise, den Salpeter zu prüfen, hat Veranlassung gegeben, dass die Pflichtigen den Salpeter häufig selbst schmelzen und im geschmolzenen Zustande abliefern, was, wie früher erwähnt, nicht zweckmässig ist. Werther fand, dass schon $^1/_2$ Proc. Kochsalz den Salpeter weniger strahlig machte, dass namentlich schon durch diese Menge der Glasglanz der strahligen Bruchfläche des reinen Salpeters ganz verschwunden war und einer milchweissen Farbe Platz gemacht hatte. Noch mehr war dies der Fall bei einem Gehalte von 1 bis $1^1/_2$ Proc. Kochsalz, und bei 2 Proc. zeigte sich der Kuchen völlig ohne strahligen Bruch. Zwischen $^1/_2$ und $1^1/_2$ Proc. Gehalt lässt sich daher die Menge des Kochsalzes aus der Beschaffenheit des Bruchs nicht mit Sicherheit erkennen. Auch ergab sich, dass salpetersaures Natrium den Bruch des geschmolzenen Salzes ebenfalls wesentlich verändert. Man wird also durch diese Probe nur zu bestimmen im Stande sein, ob ein Salpeter weniger oder mehr als 2 Proc. fremder Salze enthält, aber dazu dürfte sie stets wohl geeignet sein.

In Frankreich prüft man den für die Schiesspulverfabriken des Staats bestimmten Salpeter nach der Methode von Riffault durch Waschen mit einer bestimmten Menge einer bei 12·5° C. gesättigten Auflösung von reinem Salpeter. Diese wirkt natürlich nicht auf den Salpeter, sondern löst nur die fremden Salze auf. Indem man das Filter mit dem gewaschenen Salpeter auf eine poröse Unterlage legt (gebrannten Gyps, gebrannte Ziegel, Druckpapier), entfernt man daraus möglichst die zurückgehaltene

---

[1]) Vergl. Werther, J. pr. Chem. 52, 298.

Lösung. Nach der Erfahrung wird indess der Gehalt an Salpeter nach dieser Methode um durchschnittlich 2 Proc. zu hoch gefunden und deshalb um diesen Betrag niedriger angenommen. Man macht die Probe mit 400 g Salpeter und benutzt zum ersten Auswaschen 250 ccm der Salpeterlösung. Der gewaschene Salpeter wird bei 100° C. getrocknet. Diese Methode gibt nicht einmal mit ganz reinem Salpeter genaue Resultate, da bei Prüfung eines solchen der Ueberschuss kein constanter ist. Werther fand ihn zwischen $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Proc. Noch weniger genaue Resultate werden aber bei Anwendung eines mit Chlornatrium und Chlorkalium verunreinigten Salpeters erhalten. Eine gesättigte Salpeterlösung löst allerdings bei der Sättigungstemperatur keine bemerkenswerthe Menge von Salpeter auf; ist aber Kochsalz vorhanden, so geht Salpeter in Lösung, weil durch Wechselzersetzung etwas Chlorkalium und salpetersaures Natrium entsteht (Seite 135). Der Gehalt an Salpeter wird dann zu klein gefunden und um so kleiner, je mehr Kochsalz vorhanden ist. Longchamp hat durch Versuche ermittelt, dass 100 Thle. einer bei 18° C. gesättigten Salpeterlösung (dieselbe enthält 21·63 Thle. Salpeter), wenn ihr 5, 10, 15, 20, 25 Thle. Kochsalz zugegeben werden, noch 0·75, 1·27, 1·66, 1·82, 2·58 Thle. Salpeter auflösen. Werden also z. B. 400 g eines Salpeters, der 20 Proc. Kochsalz enthält, mit 400 ccm Salpeterlösung ausgewaschen, so gehen 1·8 Proc. Salpeter in Lösung, und um diesen Betrag wird der Gehalt zu niedrig gefunden. Da bei dem Raffiniren des Salpeters der durch das Kochsalz gelöste Antheil ebenfalls verloren geht, so möchte indess diese Fehlerquelle für Fabrikanten ohne erhebliche Bedeutung sein.

Nicht so ist es mit dem Fehler, der durch das Vorkommen von Chlorkalium veranlasst wird, welches sich in manchem Salpeter in namhafter Menge finden kann. Enthält nämlich der Salpeter Chlorkalium, so löst sich dies Salz zwar in der zum Waschen angewendeten Salpeterlösung, aber es scheidet sich dafür aus dieser eine entsprechende Menge Salpeter aus. Die Probe gibt in diesem Falle den Gehalt des Salpeters höher an, als er wirklich ist, weil der aus der Lösung gefällte Salpeter sich dem Salpeter addirt, welcher in dem untersuchten Salpeter enthalten ist. In einem Gemische von 70 Salpeter und 30 Chlorkalium wird z. B., nach Regnault, der Gehalt zu 82 Proc. angegeben, also um 12 Proc. zu hoch.

Das in Oesterreich von Huss zur Prüfung des Salpeters eingeführte Verfahren gründet sich darauf, dass eine erkaltete Salpeterlösung von bestimmtem Procentgehalte bei einer bestimmten Temperatur anfängt, Krystalle abzusetzen. Man löst 40 Thle. des zu prüfenden, vollkommen getrockneten Salpeters in 100 Thln. Wasser von 45° R. (56° C.) auf (nach der bestehenden Vorschrift 10 Loth Salpeter in 25 Loth Wasser), rührt die Lösung während des Erkaltens mit einem empfindlichen Thermometer um, an welchem man noch Viertelgrade ablesen kann, und bemerkt genau den Temperaturgrad, bei welchem die Krystallisation beginnt. Eine von Huss nach Versuchen entworfene Tabelle gibt den Procentgehalt der Löung des Salpeters für die Krystallisationspunkte bei den verschiedenen Temperaturen an. Z. B.:

Beginnt die Krystallbildung bei	So sind in 100 Thln. Wasser folgende Theile Salpeter gelöst	Es enthalten hiernach 100 Thle. des geprüften Salpeters an reinem Salpeter
16° R.	32·50	81·5
16¼	32·97	82·4
16½	33·36	83·4
16¾	33·75	84·4
17	34·15	85·4
17¼	34·55	86·4
17½	34·96	87·4
17¾	35·38	88·4
18	35·81	89·5
18¼	36·25	90·6
18½	36·70	91·7
18¾	37·15	92·9
19	37·61	94
19¼	38·08	95·2
19½	38·55	96·4
19¾	39·03	97·6
20	39·51	98·8
20¼	40	100

Auch bei diesem Prüfungsverfahren kann die vergrösserte Löslichkeit des Salpeters beim Vorhandensein von Kochsalz, bei welchem das Verfahren nicht den wahren Gehalt an Salpeter angibt, insofern nicht für eine Beeinträchtigung seines Werthes gelten, als man durch dasselbe die Menge des Salpeters erfährt, welche beim Raffiniren zu erhalten steht, und dies ist für die Praxis das Wichtigste. Werther hält es dessenungeachtet nicht für empfehlenswerth, da er nach demselben bei der Prüfung ein und desselben Salpeters sehr verschiedene Resultate bekam. Gegen Werther's Ausspruch ist indess Toel aufgetreten[1]), und gibt die Vorsichtsmaassregeln an, welche die Genauigkeit des Resultates sichern. Das beim Lösen des Salpeters verdunstende Wasser muss ersetzt werden; die Lösung ist zu filtriren und, sobald etwa die Hälfte abgelaufen ist, diese zu benutzen, erst in kaltem Wasser bis auf 2 und 3 Grad über die zu erwartende Krystallisationstemperatur, dann in freier Luft unter fortwährendem Rühren erkalten zu lassen, wobei aber auch etwas Wasser verdunstet. Das Thermometer muss mit dem Thermometer, welches Huss bei Entwerfung der Tabelle benutzt hat, übereinstimmen, oder man muss es mit Hülfe von reinem Salpeter corrigiren.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 100, 78.

Alle Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure lassen sich begreiflich auch auf Salpeter anwenden. Enthält der Salpeter neben salpetersaurem Kalium kein anderes Salpetersäuresalz, so kann man aus der gefundenen Menge der Salpetersäure den Gehalt an salpetersaurem Kalium berechnen; man hat dieselbe nur mit 1·874 zu multipliciren. Kommen aber in dem Salpeter auch andere Salpetersäuresalze vor, z. B. von Natron, Kalk, Magnesia, so geht dies natürlich nicht; dennoch hat aber auch in diesem Falle unter Umständen die Salpetersäurebestimmung Werth. Es macht ja keine Schwierigkeit, die salpetersauren Erden durch kohlensaures Alkali zu zerlegen, um deren Salpetersäure als salpetersaures Kalium zu gewinnen, und man kann das salpetersaure Natrium in den Mutterlaugen durch Chlorkalium in salpetersaures Kalium verwandeln.

Ein sehr einfaches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter ist von Reich angegeben. Der zur Ermittelung des Feuchtigkeitsgehalts vorsichtig geschmolzene, dann gepulverte und abermals ausgetrocknete Salpeter wird mit dem 4- bis 6fachen Gewichte geglühten Quarzpulvers im Platintiegel innig gemengt (0·5 g Salpeter, 2 bis 3 g Quarzpulver) und in dem bedeckten Tiegel bei schwachem, am Tage eben sichtbarem Rothglühen eine halbe Stunde lang erhitzt. Die Kieselsäure treibt die Salpetersäure vollständig aus, der Gewichtsverlust ist also Salpetersäure. Der Theil des zurückbleibenden Silicats, welcher an der Wand des Tiegels festsitzt, wird nicht durch Säuren, wohl aber durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium leicht entfernt.

An das Verfahren von Reich schliesst sich das Verfahren von Peligot an, indem es sich nur dadurch unterscheidet, dass zweifach chromsaures Kalium zum Austreiben der Salpetersäure dient. Der Salpeter wird zur Bestimmung der Feuchtigkeit vorsichtig geschmolzen; hat vorgängige Prüfung einen Gehalt an salpetersaurem Calcium oder salpetersaurem Magnesium erkennen lassen, so vermischt man ihn vor dem Schmelzen mit $^1/_2$ Proc. neutralem chromsaurem Kalium, um die Zersetzung der salpetersauren Erden zu verhüten. Auf den geschmolzenen Salpeter gibt man dann in dem Tiegel das $2^1/_2$fache Gewicht geschmolzenes zweifach chromsaures Kalium, erhitzt gelinde, zuletzt bis zum schwachen Rothglühen, lässt erkalten und wägt. Der Deckel des Tiegels muss concav sein und darf beim Schmelzen nicht abgenommen werden, da die Masse spritzt (H. Rose). Das von Pelouze empfohlene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure mittelst Eisenchlorürs und die sich demselben anschliessenden Methoden sind schon bei Salpetersäure, 2. Abth., S. 203, ausführlich besprochen worden.

Anstatt in dem Salpeter die Menge der Salpetersäure zu bestimmen und aus dieser die Menge des salpetersauren Kaliums zu berechnen, bestimmt Gay-Lussac die Menge des Kaliums und berechnet aus dieser die Menge des Salpeters. Sein Verfahren gründet sich darauf, dass aus salpetersaurem Kalium beim Glühen mit Kohle kohlensaures Kalium entsteht, dessen Menge leicht alkalimetrisch ermittelt werden kann. 20 g des Salpeters werden mit 20 g Kohle uud etwa 80 g Kochsalz gemengt und dies Gemenge wird in einem eisernen Tiegel erhitzt. Das beigemischte Kochsalz bewirkt, dass die Reaction ruhig und ohne Verlust vor sich geht. Nach dem Erkalten des Tiegels behandelt man den Inhalt mit soviel Wasser, dass nach dem Filtriren und Auswaschen 400 ccm Lösung erhalten werden.

Von dieser Lösung verwendet man 100 ccm — gleich 5 g Salpeter — zur Prüfung mit Normalsäure (vergl. bei Pottasche). Jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Normalsäure entspricht 0·101 g Salpeter. Sind daher zur Neutralisation 45 ccm Säure erforderlich gewesen, so entsprechen diese 45 . 0·101 = 4·54 g salpetersaurem Kalium in den angewandten 5 g Salpeter. Der Salpeter enthält also 90·8 Proc. salpetersaures Kalium. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass auch bei diesem Prüfungsverfahren für vorhandenes salpetersaures Natrium eine dessen Natriumgehalt entsprechende Menge von salpetersaurem Kalium gefunden wird. Ebenso braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass salpetersaures Calcium und salpetersaures Magnesium, wenn diese in dem Salpeter enthalten sind, beim Glühen mit Kohle ebenfalls zersetzt werden, und dass deren Basen nicht für salpetersaures Kalium in Rechnung kommen, da sie auf dem Filter bleiben.

Anthon[1]) hat ein Verfahren angegeben, den Gehalt an salpetersaurem Natrium im Salpeter auf einfache Weise zu ermitteln. Dasselbe beruht darauf, dass beim Behandeln von Salpeter, welcher salpetersaures Natrium enthält, mit Wasser, eine Lösung von grösserem specifischem Gewichte entsteht als beim Behandeln von reinem Salpeter mit Wasser, und dass die Erhöhung des specifischen Gewichts der Lösung sehr auffallend wird, wenn man nur wenig Wasser im Verhältniss zum Salpeter anwendet, weil dann doch alles vorhandene Natriumsalz in Lösung geht, da dies sehr leicht löslich ist. Dies Verfahren stimmt im Principe mit dem natrometrischen Verfahren von Pesier überein (vergl. bei Pottasche). 1 Thl. des Salpeters wird mit 2 Thln. Wasser bei 16·25° C. (13° R.) behandelt, dann wird das specifische Gewicht der Lösung bei dieser Temperatur ermittelt, was mit dem Aräometer geschehen darf. Die folgende Tabelle zeigt die specifischen Gewichte der Lösung, je nachdem der Salpeter frei ist von salpetersaurem Natrium oder nicht.

Specif. Gewicht	1·140	. . 18° B. . .	reiner Salpeter	
„ „	1·163	. . 20·5 . .	1	Proc. Natronsalpeter
„ „	1·195	. . 23·5 . .	3	„ „
„ „	1·217	. . 26·0 . .	6	„ „
„ „	1·242	. . 28·2 . .	10	„ „

Der Werth des Verfahrens wird schon dadurch sehr bedeutend vermindert, dass es nur für Salpeter anwendbar ist, worin Chloride in erheblicher Menge nicht vorkommen, weil durch diese das specifische Gewicht ebenfalls erhöht wird. Bolley[2]), welcher die Genauigkeit des Verfahrens an Gemischen von salpetersaurem Kalium und salpetersaurem Natrium prüfen liess, fand ausserdem andere specifische Gewichte als die in Anthon's Tabelle angeführten.

Nach Toel und Hoyermann[3]) lässt sich auf folgende Weise ein Gehalt an Natriumsalpeter im Salpeter erkennen. Man löst $7^1/_2$ Thle. des Salpeters in 25 Thln. Wasser unter Zusatz von 1 Thl. kohlensaurem Kalium, bestimmt den Krystallisationspunkt nach dem Verfahren von Huss, kocht dann eine halbe Stunde lang, lässt bis auf 50° R. (63° C.) erkalten, ersetzt

[1]) Dingl. pol. J. **149**, 190; Wagn. Jahresber. 1858, 152. — [2]) Dingl. pol. J. **162**, 214; Wagn. Jahresber. 1861, 222; Chem. Centr. 1861, 924. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 80; Dingl. pol. J. **142**, 284.

das verdampfte Wasser, filtrirt und bestimmt wiederum den Krystallisationspunkt. War Natriumsalpeter im Salpeter, so zeigt sich der Krystallisationspunkt bei höherer Temperatur als vorher, weil beim Kochen das salpetersaure Natrium durch das kohlensaure Kalium theilweise in salpetersaures Kalium verwandelt ist. Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Natriumsalpeter eignet sich das Verfahren nicht.

Werther sagt, das Vorhandensein von salpetersaurem Natrium im Salpeter werde am besten erkannt, wenn man $^1/_2$ Pfund des Salpeters so raffinire, wie es in der Praxis üblich ist. Verarbeite man dann die Mutterlauge unter Zusatz von Chlorkalium, so lasse sich ermitteln, wie viel Salpeter dadurch aus dem salpetersauren Natrium zu gewinnen sei.

Wie ersichtlich, geben weder die sogenannten Salpeterproben, noch gibt die Salpetersäurebestimmung im Salpeter ein klares Bild von dessen Beschaffenheit.

In der Regel wird die Beschaffenheit des Salpeters deutlicher, wenn man den Betrag an Feuchtigkeit, an unlöslichen Stoffen, an Chloriden an Schwefelsäuresalzen und Erdsalzen ermittelt. Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht durch Trocknen einer gewogenen Probe bei 120^0 bis 150^0 C. Bleibt beim Auflösen des Salpeters (etwa 10 g) in Wasser ein beachtenswerther Rückstand, so wird dieser auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus der filtrirten, zum Kochen erhitzten Lösung kann man durch kohlensaures Kalium Kalk und Magnesia als Kohlensäuresalze fällen. Dieser auf dem Filter gesammelte Niederschlag hinterlässt nach starkem Glühen Kalk und Magnesia; er kann auch in Salzsäure gelöst werden, um in der Lösung den Kalk durch oxalsaures Ammonium und die Magnesia durch phosphorsaures Natrium und Ammoniak zu bestimmen. Die quantitative Ermittelung des Chlorgehalts geschieht leicht in der filtrirten Lösung einer gewogenen Probe des Salpeters durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silber. Die Schwefelsäure wird durch Fällung als schwefelsaures Baryum oder ebenfalls durch das Titrirverfahren quantitativ bestimmt; sie kommt meist in so geringer Menge vor, dass sie unberücksichtigt bleiben kann. Organische Substanzen werden an der Färbung des Salpeters erkannt; mengt man den getrockneten Salpeter mit neutralem chromsaurem Kalium und glüht, so findet beim Vorhandensein von organischen Substanzen ein Gewichtsverlust statt, der um so beträchtlicher ist, je grösser die Menge dieser Substanzen. Auch durch Chamäleonlösung lässt sich die relative Menge der organischen Substanzen erkennen. Eine Salpeterlösung, welche frei ist von organischen Stoffen, wird durch den ersten Tropfen der Chamäleonlösung geröthet; sie erfordert um so mehr von dieser um geröthet zu werden, je mehr sie organische Stoffe enthält. Ob in dem Salpeter Natriumsalze (Chlornatrium oder salpetersaures Natrium) vorkommen, zeigt schon die Färbung, welche derselbe der Spiritusflamme oder nichtleuchtenden Gasflamme ertheilt. Zur genauen quantitativen Bestimmung von vorhandenem salpetersaurem Natrium ist eine vollständige und genaue Analyse des Salpeters erforderlich.

Das Schiesspulver.

Das Schiesspulver besteht bekanntlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle. Die Geschichte desselben ist sehr dunkel. Zündmischungen und Schiesspulver ähnliche Mischungen wurden schon in den ältesten Zeiten von den Chinesen benutzt; von diesen aus verbreitete sich die Kenntniss solcher Mischungen durch Asien zu den Arabern und von den letzteren über Spanien nach Europa. Marcus Graecus, ein Schriftsteller, der nicht näher gekannt ist und der im achten, nach Anderen zwischen dem neunten und zwölften Jahrhundert gelebt haben soll, gibt in seinem Werke: *Liber ignium ad comburendos hostes*, genaue Anleitung zur Verfertigung von Raketen und Petarden aus Salpeter, Schwefel und Kohle. Früher wurde nämlich das Schiesspulver nur auf diese Weise verwandt. Das in den älteren Schriften häufig erwähnte griechische Feuer, welches durch Callinicus nach Constantinopel kam, und die Zündmittel der Sarazenen, welche den christlichen Kriegern der Kreuzzüge so grossen Schrecken einflössten, waren wohl Zündmischungen durch Raketen geworfen. Die erste Verwendung des Schiesspulvers als geschosstreibendes Mittel, in Kanonen, wird den Arabern zugeschrieben. Ein arabischer Schriftsteller berichtet, dass bei der Belagerung von Baza durch den König von Granada im Jahre 1323 Kanonen gebraucht seien. In Italien waren Kanonen ums Jahr 1325, in Frankreich ums Jahr 1340 bekannt; sie wurden bei der Belagerung von Puy-Guillem und Cambray benutzt; 1345 wurden zu Cahors Kanonen gegossen und fabricirte man daselbst Pulver. In offener Feldschlacht bedienten sich zuerst die Engländer der Artillerie, in der Schlacht bei Crecy, im Jahre 1346. Albertus Magnus in Deutschland und Roger Baco in England, beide im 13. Jahrhundert, berichten ausführlich über das Schiesspulver und van Helmont, im 17. Jahrhundert, gab zuerst eine richtige Erklärung der Art und Weise seiner Wirkung.

Die treibende Wirkung des Schiesspulvers gründet sich darauf, dass es bei seiner Verbrennung sein mehrtausendfaches Volumen Gas liefert; es stellt gleichsam ein starres, ein comprimirtes Gas dar, das plötzlich in den Gaszustand übergeht, ist ein den explosiven Gasgemengen ähnliches starres Gemenge, worin neben brennbaren Körpern zugleich der zum Verbrennen erforderliche Sauerstoff vorhanden ist, so dass die Verbrennung plötzlich, durch die ganze Masse hindurch erfolgen kann.

Die gewöhnlich als theoretische Zusammensetzung bezeichnete Mischung ist 2 Mol. Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atome Kohlenstoff; dieselbe enthält in 100 Thln.:

Salpeter	74·8
Schwefel	11·8
Kohle	13·4.

Lässt man dabei die Kohle als reinen Kohlenstoff gelten, so kann die Reaction bei dem Abbrennen des Schiesspulvers durch die Gleichung ausgedrückt werden:



$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2.$$

Diese Gleichung ist aber jedenfalls nur annähernd richtig, da neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd gebildet wird und der Rückstand bei der Verbrennung auch Kaliumcarbonat, Sulfat, Disulfid und andere Schwefelverbindungen enthält.

Nach der angegebenen, jedenfalls ungefähr richtigen Gleichung kann 1 g Schiesspulver 330 ccm Kohlensäuregas und Stickgas geben, berechnet auf 760 mm B. und 0°C., und da 1 g Schiesspulver annähernd 1 ccm, also sein 330faches Volumen Gas. Wegen der hohen Temperatur beim Abbrennen (sie beträgt über 3000° C.) ist aber das Volumen des Gasgemenges weit bedeutender, mehr als zehnmal so gross[1]) (siehe später).

Wenn man in der obigen Mischung zu Schiesspulver, anstatt 3 Atome Kohlenstoff 6 Atome nähme, so würde die theoretische Reaction beim Abbrennen desselben sich wie folgt darstellen lassen:



$$2KNO_3 + S + 6C = K_2S + N_2 + 6CO.$$

Es würden dann anstatt 3 Mol. Kohlensäure 6 Mol. Kohlenoxyd entstehen; die beim Abbrennen des Pulvers sich entwickelnden Gase würden das 576fache Volumen des Pulvers betragen (bei 760 mm B. und 0° C.). Ungeachtet des sich berechnenden grösseren Volumens der Gase steht aber diese Mischung der vorigen nach. Zunächst findet die berechnete Vermehrung des Gasvolumens in Wirklichkeit nicht statt, denn es bleibt beim Abbrennen der Mischung immer ein Theil der Kohle unverbrannt, da auch hier stets ein Theil Kohle zu Kohlensäure verbrennt, und dann ist die Temperatur beim Abbrennen weit niedriger, also die durch die Temperatur bewirkte Volumenvergrösserung der Gase geringer. Ausserdem brennt die Mischung viel träger ab, die Kugel ist schon mit verhältnissmässig geringer Kraft aus dem Rohre getrieben, ehe die ganze Ladung verbrannt ist, ein Theil verbrennt also unnütz. Deshalb hat sich die Erfahrung vieler Jahrhunderte im Allgemeinen für die erste Mischung oder doch für eine dieser sich nähernde Mischung entschieden, wie sich aus den weiter unten mitgetheilten Analysen von Schiesspulver ergeben wird. Nur bei Pulver für besondere Verwendungen geht man von der theoretischen Zusammensetzung nicht unerheblich ab.

Ueber die Fabrikation des Schiesspulvers mag hier Folgendes gesagt werden[2]).

Die Materialien. — Der Salpeter wird gewöhnlich von den Pulverfabrikanten selbst raffinirt und dabei in der passendsten Form, als Salpetermehl, erhalten (Seite 139). Er muss sehr rein sein, der Gehalt an Chloriden darf 2 bis 3 Tausendstel nicht übersteigen, wenigstens nicht für die besseren Sorten des Pulvers.

Der Schwefel wird fast immer als Stangenschwefel angewandt; er bedarf in diesem Zustande einer weiteren Reinigung nicht.

---

[1]) Um einigermaassen anschaulich zu machen, wie das Pulver durch Gasentwickelung wirkt, gibt man ein Stückchen weissen Marmor in eine starke, unten zugeschmolzene Glasröhre, giesst ein wenig Salzsäure darauf und verkorkt die Röhre leicht mit einem sehr weichen Korke. Der Kork wird durch das aus dem Marmor entwickelte Kohlensäuregas abgeworfen. — [2]) Ausführlich ist der Gegenstand in Knapp's Technologie behandelt und in Bolley's Technologie 22 (sechsten Bandes dritte Gruppe): Das Schiesspulver von Dr. J. Upmann.

Die Kohle bereitet man stets in den Fabriken und zwar wenn es irgend geschehen kann (für die besten Sorten des Pulvers bei uns immer) aus den dünneren Zweigen des Faulbaums (*Rhamnus frangula*), sonst aus einem anderen weichen harzfreien Holze, wie Pfaffenhut, (*Evonymus europaeus*), Erle (*Alnus glutinosa*), Pappel (*Populus tremula*), Espe (*Populus nigra*), Weide (*Salix*), Linde (*Tilia*), Hasel (*Corylus Avellana*), Kastanie (*Aesculus Hippocastanum*), auch aus Hanfstengeln (*Cannabis sativa*) und den Scheben; in Griechenland, Italien und Spanien aus den Zweigen vom Oléander (*Nerium Oleander*). Das Holz muss entrindet werden, da die Rinde viel Asche gibt; die stärkeren Stücke werden gespalten. Man stellt Schwarzkohle und für die kräftigsten Sorten Pulver Rothkohle dar (siehe Kohle bei Kohlenstoff). Die Verkohlung muss mit grosser Sorgfalt und so ausgeführt werden, dass Verunreinigung mit Sand und Erde nicht stattfinden kann; die Meilerverkohlung ist deshalb nicht anwendbar. Die Kohle zum Schiesspulver muss leicht, klingend, sehr entzündlich sein, frei von sogenannter Glanzkohle. Von dem Einflusse, welchen die Beschaffenheit derselben auf das Schiesspulver ausübt, wird später geredet werden.

Für die Gewinnung der Schwarzkohle verkohlt man gewöhnlich das Holz in gusseisernen halbkugelförmigen Kesseln, von etwa 4 Fuss Durchmesser, welche in die Erde gegraben sind. Man wirft zuerst einige Hände voll angezündetes Holz in die Kessel und gibt dann allmälig von dem zu verkohlenden Holze hinzu. Die Flamme schützt die Kohle vor der Verbrennung. Sind die Kessel mit Kohlen gefüllt, so bedeckt man sie mit eisernen Deckeln, in denen sich einige kleine Oeffnungen befinden, durch welche die noch auftretenden flüchtigen Producte entweichen können. Es werden etwa 20 Proc. Kohle erhalten, aber keineswegs von völlig gleichförmiger Beschaffenheit, denn die Kohle aus der Mitte des Kessels ist kohlenstoffreicher als die von den Wänden, welche letztere selbst Rothkohle sein kann. An den Wänden ist nämlich die Temperatur niedriger, wegen der guten Wärmeleitungsfähigkeit des Metalls. Der Kohlenstoffgehalt der Kohle schwankt zwischen 75 bis 85 Proc.; er beträgt in der Schwarzkohle 82 bis 85 Proc.[1]). Man sortirt die Kohle, indem man sie mit den Händen zerbricht, und schiesst die nicht gehörig verkohlten Stücke, die Brände, sorgfältig aus.

Ganz ähnlich der Verkohlung in Kesseln ist die Verkohlung in Gruben. Die meistens runden, mit gebrannten Steinen sorgfältig ausgemauerten Gruben sind etwa $2^1/_2$ Fuss tief und haben einen Durchmesser von ungefähr $4^1/_2$ Fuss. Man häuft das in fusslange Stücke gespaltene Holz darin auf und entzündet es von unten. Mittelst einer Gabel lockert man auf, wenn die Verkohlung an Stellen, wo das Holz zu dicht liegt, nicht vorschreiten will, und in dem Maasse als die Kohle zusammensinkt, gibt man von Neuem Holz in die Gruben, um diese stets gefüllt zu halten. Sobald das flammende Verbrennen vorüber ist, bedeckt man die Gruben mit Blechdeckeln und lässt die Verkohlung so zu Ende gehen. Nach 2 bis 3 Tagen können die Kohlen herausgenommen werden.

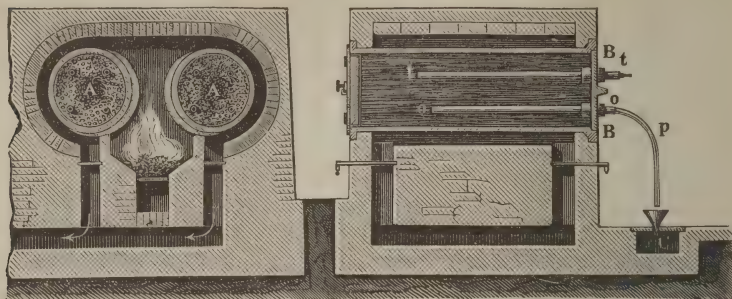
Als man den Werth der Rothkohle für die Fabrikation des Pulvers erkannt hatte, wurde zunächst diese Kohle durch Erhitzen des Holzes in eisernen Cylindern, also durch trockne Destillation dargestellt. Die

---

[1]) Violette, J. pr. Chem. **54**, 533.

Figuren 34 u. 35 zeigen einen Verkohlungsofen für diese Verkohlung im Quer- und Längendurchschnitt. Die Cylinder sind etwa 6 Fuss lang

Fig. 34. Fig. 35.



und haben etwa 2 Fuss Durchmeser. Je zwei derselben werden durch eine Feuerung geheizt, die sich zwischen ihnen befindet. Die Flamme geht um die Cylinder, tritt in absteigende Canäle, in denen sich Schieber zum Reguliren des Zuges befinden, und gelangt dann in einen gemeinschaftlichen grossen Canal, der unter der ganzen Reihe der Oefen hinläuft und in den Schornstein mündet. Der Theil der Cylinder, welcher der Feuerung zugekehrt ist, wird zum Schutze und um hier zu starke Erhitzung zu verhüten, mit einem Beschlage aus Thon und zerstampften Ziegeln bekleidet. In der gusseisernen Scheibe *BB*, durch welche die eine Seite der Cylinder geschlossen ist, befinden sich vier Oeffnungen. Drei von diesen sind für Blechröhren, *tt*, bestimmt, in welche Probestäbe des zu verkohlenden Holzes kommen; sie werden durch Stöpsel geschlossen. Die vierte Oeffnung ist für die Röhre *oo* zum Ableiten der Gase und Dämpfe; die Röhre wird durch die gebogene Kupferröhre *p* verlängert, welche die Gase und Dämpfe durch einen Trichter in den Canal *C* leitet, der sie in den Schornstein führt.

Nachdem die Cylinder mit dem zu verkohlenden Holze, das in Stücken von etwa $4^1/_2$ Fuss Länge angewandt wird, beschickt sind, werden sie durch eine gusseiserne Scheibe geschlossen, welche zwei Wände hat, zwischen denen sich Asche befindet, und zuletzt werden die Probestäbe eingesteckt. Nun wird angeheizt und die Temperatur sehr allmälig gesteigert. Begreiflich kann die Verkohlung verschieden weit getrieben werden, man kann Rothkohle oder Schwarzkohle erzielen. Für Rothkohle kommt die Temperatur nie bis zum Glühen. Man beurtheilt den Gang der Verkohlung nach der Menge und der Farbe des aus den Abzugsröhren entweichenden Rauches, und nach den Probestäben, welche auch erkennen lassen, ob die Erhitzung der Cylinder gleichförmig ist. Für Schwarzkohle heizt man, bis die Entwickelung von Dämpfen aufhört, dann schliesst man die Schieber in den Zugcanälen, wonach sich die Verkohlung von selbst beendet. Am anderen Tage zieht man die Kohle in Dämpfer von Blech. Sie muss sortirt werden, da ihre Beschaffenheit nach der Lage in den Cylindern verschieden ist und natürlich um so verschiedener, je weniger langsam die Verkohlung betrieben wurde. Man erhält gegen 27 Proc. Schwarzkohle, etwa 43 Proc. Rothkohle.

In der Dresdener Pulverfabrik (Pulvermühle) dienen Cylinder aus Eisenblech von 7 Fuss Länge und $2^1/_2$ Fuss Weite zur Verkohlung. Jeder Cylinder hat seine Feuerung, deren Flamme um den Cylinder schlagen kann; oben dienen Röhren zum Ableiten des Rauches. Auf der unteren Seite sind die Cylinder durch einen Blechmantel geschützt, der einen Zoll absteht. Der Zwischenraum ist mit einer Mischung von Thon und Kohlengestübbe ausgefüttert. Als Heizmaterial verwendet man zerpochte Steinkohlen. Die Dämpfe, welche durch ein Rohr aus dem hinteren Verschlussdeckel des Cylinders abziehen, werden in einen Verdichtungsapparat geleitet, in welchem man Holztheer und Holzessig auffängt. Man steigert die Temperatur sehr allmälig und heizt, bis Holzessig und Theer ziemlich aufhören zu fliessen, die abziehenden Gase von weisser Farbe sind und mit weisser Flamme verbrennen. Dies ist 6 bis 7 Stunden nach dem Beginne der Verkohlung der Fall; man entfernt dann das Feuer vom Roste, schliesst die Zugöffnungen und lässt die Kohle 16 bis 24 Stunden in den Cylindern, wonach sie gänzlich abgekühlt ist. Die dann gezogene Kohle (Schwarzkohle) wird 24 bis 36 Stunden in dünnen Schichten auf hölzernen Tafeln ausgebreitet, welche den Sonnenstrahlen nicht ausgesetzt sind, hierauf sortirt, die Bränder und die mit Glanzkohle (Glanzruss) behafteten Stücke ausgeschossen. Bei heisser Witterung bringt man sie dann erst einige Tage in offene kupferne Kessel und hierauf in offene Fässer, die erst nach 4 bis 6 Wochen zugespundet werden. Einige Monate nach der Aufbewahrung wird sie verbraucht. Man muss sich hierbei erinnern, dass frisch bereitete Kohle, aufgehäuft, in Folge der Verdichtung von Gasen und Dämpfen sich entzünden kann, und dass namentlich Kohle, welche bald nach der Bereitung gepulvert ist, sehr zur Entzündung neigt. Die Ausbeute an Kohle aus Faulbaumholz beträgt durchschnittlich etwa 27 Proc., aus Erlenholz 26 Proc.; die Kohle nimmt innerhalb 2 bis 4 Tagen, nachdem sie aus den Cylindern genommen ist, 6 bis 10 Proc. an Gewicht zu. Der Kohlenstoffgehalt schwankt von 82 bis 91 Proc., je nachdem die Kohle aus dem oberen, mittleren oder unteren Theile der Cylinder kommt (Kahl[1]).

Von der gleichförmigsten Beschaffenheit wird die Kohle, und zwar sowohl Rothkohle als Schwarzkohle, durch die Verkohlung von Holz mittelst überhitzten Wasserdampfs erhalten. In einem Dampfkessel entwickelter Wasserdampf wird durch ein eisernes erhitztes Schlangenrohr geleitet und tritt dann, auf 300° C. und darüber erhitzt, in Cylinder, worin sich das zu verkohlende Holz befindet. Der Dampf durchdringt das Holz, nimmt die flüchtigen Zersetzungsproducte auf und entweicht mit diesen. Der zu Esquerdes und in einigen anderen Pulverfabriken hierzu angewandte Apparat ist Fig. 36 (a. f. S.) abgebildet.

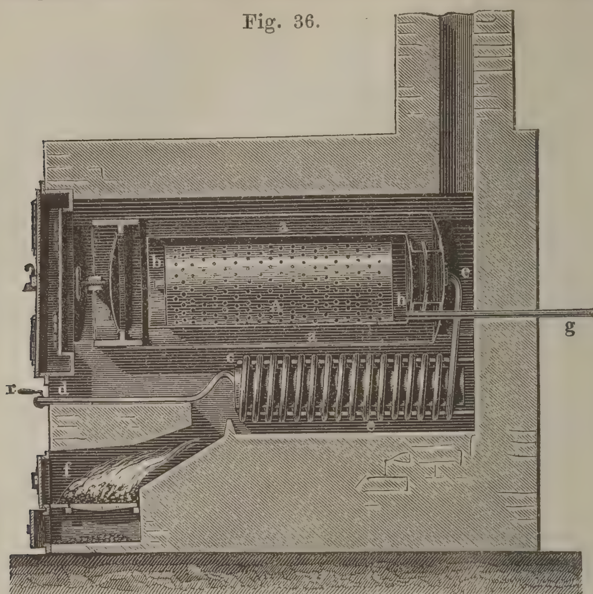
Er besteht aus drei concentrischen, an der einen Seite offenen, an der anderen geschlossenen Cylindern aus Eisenblech, von denen der innere *A*, welcher siebartig durchlöchert ist, mit dem Holze (50 bis 60 Pfund) beschickt wird, der zweite, mittlere, *bb*, diesen, und der dritte, äussere *aa*, beide vorige umgibt. Unter den Cylindern befindet sich das eiserne Schlangenrohr *cc*, dessen Ende *d* mit dem Dampfkessel in Verbindung steht und das bei *e* in den äusseren Cylinder mündet. *f* ist die Feuerung

---

[1]) J. pr. Chem. 67, 6.

zum Erhitzen des Schlangenrohres und Erwärmen der Cylinder. Durch einen Blechdeckel mit Schraubenverschluss wird die offene Seite des Cylinders *aa* geschlossen, durch zwei Blechthüren der ganze Apparat vorn

Fig. 36.



verschlossen, um Abkühlung zu verhüten. Das kupferne Rohr *g*, welches vom Boden des inneren Cylinders *A* abgeht, dient zum Entweichen des Wasserdampfes und der Destillationsproducte.

Beim Oeffnen das Hahnes *r* tritt Dampf aus dem Dampfkessel in das Schlangenrohr, gelangt aus diesem erhitzt in den äusseren Hüllcylinder *aa*, geht nach vorn, tritt hier in den inneren Cylinder *A*, durchdringt das darin befindliche Holz, erhitzt es allmälig bis zur Verkohlung und entweicht beladen mit den flüchtigen Producten aus *g*. Die Operation ist in ungefähr 2 Stunden beendet. Die erhaltene Kohle ist ausgezeichnet, ganz gleichartig, niemals zeigt sich Glanzkohle auf derselben (von eingetrocknetem und verkohltem Theer), weil der Dampf die Theerdämpfe fortreisst. Soll dies gehörig geschehen, so muss Dampf von etwa $^1/_4$ Atmosphäre Ueberdruck angewendet werden.

Ob man Rothkohle oder Schwarzkohle erhält, hängt begreiflich von der Temperatur des Dampfes ab; bei 300° C. resultirt Rothkohle (etwa 42 Proc.) von etwa 70 bis 72 Proc. Kohlenstoffgehalt; bei 350° C. und darüber Schwarzkohle (etwa 30 Proc.), deren Kohlenstoffgehalt 75 bis 85 Proc. beträgt [1]).

Aus den im Vorstehenden gemachten Angaben über den Kohlenstoffgehalt der Kohlen ersieht man, wie verschieden die Zusammensetzung der Schiesspulverkohle sein kann. Sie ist abhängig von der Verkohlungs-

---

[1]) Vergl. auch Kahl, J. pr. Chem. **67**, 398; Dingl. pol. J. **110**, 189 und **117**, 48, Beschreibung und Abbildung des Verkohlungsapparates.

temperatur; je niedriger diese, desto ärmer an Kohlenstoff, desto reicher an Wasserstoff und Sauerstoff ist das Product. Bei je höherer Temperatur die Kohle dargestellt wird, desto dichter ist sie, desto besser leitet sie die Wärme, desto geringere Entzündlichkeit hat sie. Bei sehr hoher Temperatur bereitete dichte Kohle ist, wie die Glanzkohle oder graphitartige Kohle, ganz ungeeignet für unseren Zweck. Die folgenden Analysen von Schiesspulverkohle aus Faulbaumholz mögen hier eine Stelle finden:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff . . .	87·9	75·0	79·6	85·0	71·6
Wasserstoff . . .	2·6	4·1	3·8	3·3	4·7
Sauerstoff . . .	7·8	19·5	15·0	10·1	22·1
Asche	1·6	1·4	1·6	1·6	0·6

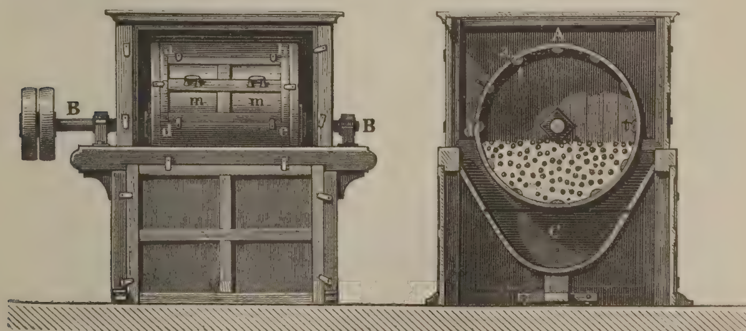
1. Mittlere Zusammensetzung der Kohle aus Verkohlungscylindern (Seite 158). 2. Kohle mittelst überhitzten Wasserdampfes bei 350° C. 3. u. 4. bei höherer Temperatur. Sämmtliche Analysen von Kahl (a. a. O.). 5. Rothkohle, bei 280° C. dargestellt, von Violette.

Die Fabrikation. — Der Process der Fabrikation des Schiesspulvers umschliesst die Operationen des Pulverns der Materialien, des Mengens derselben, des Dichtens der Masse, des Körnens und Trocknens.

Der Salpeter, wie er bei dem Raffiniren als Krystallmehl erhalten wird, braucht nicht weiter pulverisirt zu werden, man schlägt ihn aber durch ein Sieb, da er bei der Aufbewahrung zusammenballt; eine hölzerne, linsenförmige Scheibe, welche in die Siebe kommt, zerdrückt die Klumpen.

Das Pulverisiren des Schwefels geschieht gewöhnlich durch Kugeln von Bronze (Fig. 37 u. 38) in Tonnen *A*, welche sich um ihre Achse *BB*

Fig. 37. Fig. 38.



drehen. Die Pulverisirtonnen (oder Brechtrommeln) haben in Frankreich etwa $3^1/_2$ Fuss Durchmesser und nahezu dieselbe Länge. Sie sind im Inneren mit vorstehenden Leisten *tt* versehen und eine Einsatzthür *mm* gestattet in das Innere zu gelangen. Jede Tonne erhält 300 Pfund Kugeln von $2^1/_2$ bis 4 Linien Durchmesser. Man beschickt sie mit 60 bis 80 Pfund Schwefel und lässt sie 6 Stunden mit mässiger Geschwindigkeit sich drehen. Die rollenden Kugeln zermalmen den Schwefel und verwandeln

ihn schliesslich in ein sehr zartes Pulver. Um die Tonnen von dem gepulverten Schwefel zu entleeren, setzt man an die Stelle der gewöhnlichen Thür eine Thür ein, deren Felder aus Messingdrahtgewebe bestehen, und lässt die Tonnen dann einige Umgänge machen, wonach man den Schwefel in *C* findet. In neuerer Zeit sind diese Tonnen nur hinsichtlich ihrer Form etwas verändert.

Der so gepulverte Schwefel wird nun noch gesiebt, um die gröberen Theilchen, auch wohl Sandkörnchen davon zu trennen. Das Sieben geschieht gewöhnlich in einem Cylindersiebe, ähnlich denen, wie sie zum Sieben des Mehles in den Mühlen dienen, einem langen, mit feinem Seidengewebe überzogenen, etwas geneigt liegenden Lattencylinder, der sich um seine Achse dreht und der mit einem Gehäuse umgeben ist, in welches der Schwefelstaub fällt. Das Gröbere kommt in die Pulverisirtonnen zurück.

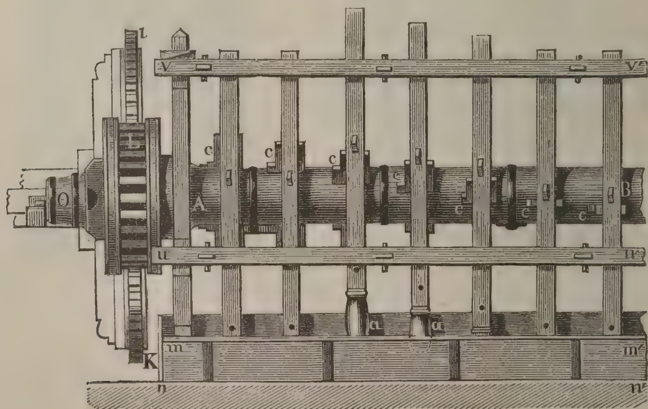
In Wetteren wird der Schwefel zwischen den Steinen einer kleinen Mühle gemahlen und dann durch ein seidenes Sieb geschlagen.

Zum Pulverisiren der Kohle dienen häufig jetzt ähnliche Tonnen, wie sie für den Schwefel angewandt werden. In Frankreich bestanden die Tonnen für die Kohle früher aus einem hölzernen Gerippe, das mit Leder überzogen war. Sie waren durch eine senkrechte Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt, von denen jede 30 Pfund Kohle und 60 Pfund Bronzekugeln von etwa 4 Linien Durchmesser enthielt. Das Pulverisiren dauerte eine Stunde, und es machten die Tonnen 20 bis 22 Umgänge in der Minute.

Die weitere Verarbeitung der Materialien, das Mengen und das Dichten des Satzes, geschieht auf sehr verschiedene Weise, und früher wurden die Vorrichtungen, welche dazu dienten, auch zum Pulverisiren der Materialien benutzt, so dass das Mengen und Pulverisiren zusammenfiel.

Seit längerer Zeit sind Stampfwerke im Gebrauch und noch jetzt findet man sie häufig. Fig. 39 gibt eine Ansicht von einem solchen.

Fig. 39.

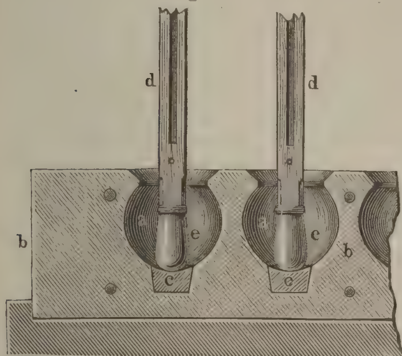


Die Stampfen, welche ungefähr 8 Fuss lang sind und 4 Zoll im Quadrat halten, haben unten einen Schuh von Bronze *aa* (100 Kupfer,

22 Zinn); ihr Gewicht beträgt etwa 80 Pfund, wovon 40 Pfund auf den Schuh kommen. Sie werden durch die Daumen *cc*... der Welle *AB* gehoben, welche so in eine Spirale gestellt sind, dass sie stets eine gleiche Anzahl von Stampfen heben. Beim höchsten Stande kommen die in der Abbildung ersichtlichen Löcher über den untersten Querbalken *uu'* des als Leiter der Stampfen dienenden Gerüstes, und es können dann die Stampfen durch Einstecken hölzerner Pflöcke in die Löcher am Herabfallen gehindert und so ausser Thätigkeit gesetzt werden.

Die Mörser, worin der Pulversatz die Wirkung der Stampfen erleidet, Fig. 40, sind in einem schweren Stamme von Eichenholz, von etwa 2 Fuss im Quadrat ausgehöhlt, und um die Stelle, welche von der Stampfe getroffen wird, dauerhafter zu machen, ist hier ein Stück hartes Hirnholz *cc* eingesetzt.

Fig. 40.



Jeder Mörser vermag 20 Pfd. des Pulversatzes aufzunehmen; Kohle, Schwefel und Salpeter werden deshalb in der für 20 Pfd. Pulver zu nehmenden Menge abgewogen (z. B. $2^1/_2$ Pfd. Kohle, $2^1/_2$ Pfd. Schwefel, 15 Pfd. Salpeter). Der Schwefel und die Kohle werden zusammen in einem kleinen Zuber (Traggefässe) mit 3 Pfd. Wasser benetzt und das Gemenge wird mit der Hand 5 Minuten lang durchgearbeitet. Dann bringt man es in ein grösseres Gefäss, das Mischgefäss, setzt den Salpeter hinzu und trägt das Gemisch in das Stampfwerk, um es in die Mörser zu bringen, in denen es erst einige Minuten mit der Hand durchgearbeitet wird, ehe man die Stampfen in Thätigkeit setzt.

Anfangs lässt man die Stampfen 30 bis 40 Schläge in der Minute thun, bald aber vermehrt man die Geschwindigkeit auf 55 bis 60 Schläge. Alle Stunden wird gewechselt, kommt der Inhalt des Mörsers in einen anderen Mörser. Der Satz des ersten Mörsers wird in einen kleinen Zuber gegeben, der Satz des zweiten Mörsers kommt in den ersten, der des dritten in den zweiten und so fort; der letzte Mörser wird aus dem Zuber mit der Masse des ersten Mörsers beschickt. Das Wechseln ist erforderlich, damit derjenige Theil der Masse, welcher sich an den Wänden der Mörser festgesetzt hat und sich deshalb der Einwirkung der Stampfen entzieht, von Zeit zu Zeit losgekratzt werde. Obgleich nämlich die Gestalt der Mörser so gewählt ist, dass die feuchte Masse bei dem Stampfen an der Wand emporgetrieben wird, oben in der Mitte überfällt und so von Neuem unter die Stampfe kommt, so entgehen doch leicht Theile dieser Bewegung. Bisweilen bildet sich auch unter den Stampfen, am Boden des Mörsers, eine festanhaftende Kruste, welche losgelöst werden muss, weil sie sich durch die Schläge der Stampfen gefahrbringend erhitzen kann.

Nach dem sechsten und nach dem achten Wechseln gibt man jedesmal etwa $^1/_2$ Pfund Wasser in jeden Mörser, mehr oder weniger, je nach

der Temperatur, und immer so viel, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Masse 7 bis 8 Proc. beträgt. Man erkennt leicht, wie wichtig die Consistenz der Masse für die oben erwähnte Kreisbewegung in dem Mörser ist. Zwei Stunden vor der Beendigung des Stampfens, das 11 Stunden dauert, wird mit dem Wechseln aufgehört, damit die Masse eine grössere Dichtigkeit erhalte. In den 11 Stunden erleidet die Masse etwa 30 000 Schläge und so viel hat die Erfahrung als nothwendig gefunden.

Früher wurde die Kohle in Stücken in die Mörser gegeben, angefeuchtet, eine halbe Stunde lang gestampft, dann kamen der gepulverte Schwefel und der Salpeter hinzu.

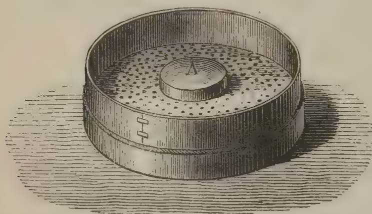
Die aus den Mörsern genommene Masse kommt in ein Local, worin sie in Zubern einige Zeit lang der Luft ausgesetzt wird, um etwas abzutrocknen. Dadurch wird die nun folgende Operation des Körnens erleichtert. Eine mittlere Feuchtigkeit der Masse von 6 Proc. ist die beste.

In früherer Zeit wurde das Pulver in den Schiesswaffen nur als Pulvermehl angewandt, erst im 15. Jahrhunderte fing man in Deutschland an, dasselbe für die kleineren Feuerwaffen zu körnen, was dann gegen die Mitte des folgenden Jahrhunderts auch für die Verwendung in Kanonen geschah. Anfangs waren die Körner sehr gross, bei Kanonenpulver bohnengross, bei Musketenpulver linsengross; als man die Bedeutung der feineren Körnung für die Wirkung des Pulvers erkannte und das Material für die Feuerwaffen sich verbesserte, ging man zu der feineren Körnung über. Aus diesen wird durch Pressung in neuerer Zeit ein dichteres Pulver in grösseren Stücken für Kanonen dargestellt (s. später).

Das Körnen des Pulvers geschieht in Sieben oder Siebapparaten.

Ueber einem vierseitigen langen Kasten mit erhöhter Rückwand und erhöhten Seitenwänden befinden sich Querleisten, auf welche Siebe mit Pergamentboden, Fig. 41, zu stehen kommen und auf denen die Siebe hin und her geschoben werden. Zugleich mit der Pulvermasse, die, wenn nöthig, in Stücke zerdrückt ist, gibt man in die Siebe die linsenförmige Scheibe *A* von schwerem Holze, oder, wie in Wetteren, bronzene Kugeln, welche die Zerkleinerung bewirken. Die durch die Siebe gegangenen Körner sind begreiflich von sehr ungleicher Grösse; sie werden durch Siebe von zunehmend grösserer Feinheit sortirt, und so wird Pulver von verschiedener Körnung erhalten. Von den feinsten Körnern siebt man endlich den Staub durch ein sehr feines Sieb ab und verarbeitet denselben von Neuem.

Fig. 41.



In einigen Fabriken hat man eine besondere mechanische Vorrichtung, um eine grössere Anzahl von Siebsystemen zugleich in eine rotirende Bewegung zu versetzen. Jedes System besteht aus mehreren Sieben übereinander, von denen das obere die grössten Oeffnungen hat, das untere das Staubsieb ist.

In Frankreich wendet man zum Körnen des Militairpulvers eine Siebtonne (Körntonne) an. Die Seitenwände dieser Tonne sind hölzerne Scheiben, durch Querhölzer mit einander verbunden; der Ueberzug be-

steht aus zwei Lagen von Messingdrahtgewebe, von denen das innere Maschen von 7 mm (3 Linien) Grösse hat, das äussere Maschen von 2·1 mm für Kanonenpulver, Maschen von 1·2 mm für Musketenpulver.

Das äussere Gewebe ist mittelst Schnüren so befestigt, dass das eine Gewebe leicht gegen das andere ausgetauscht werden kann. In die Tonne kommen 50 bis 60 Kugeln aus hartem Holze, von 50 mm (etwa 2 Zoll) Durchmesser, was ausreicht, die zu körnende Masse zu zerdrücken, wenn die Tonne gedreht wird. Man bringt die Masse durch eine Thür in der Seitenwand in die Tonne und lässt diese 30 Umgänge in der Minute machen. Von den erhaltenen Körnern werden der Staub und die zu feinen Körner durch Haarsiebe und Pergamentsiebe beseitigt. In neuerer Zeit wendet man auch eine von Lefebvre construirte Körnmaschine an.

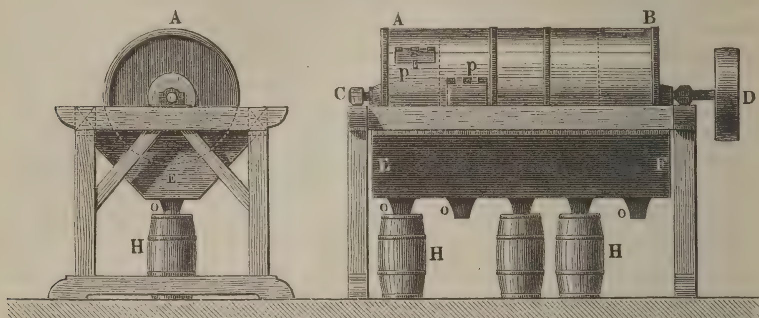
Die durch die Operation des Körnens erhaltenen Körner sind eckig, unregelmässig gestaltet, matt und leicht zerdrückbar. Sollen sie die unregelmässige Form behalten, so werden sie nun getrocknet, entweder im Freien, wenn es die Jahreszeit und Witterung erlaubt, oder durch künstliche Wärme.

Zum Trocknen im Freien kommt das Pulver auf mit Leinen bedeckte Tische, welche einer Mauer entlang stehen, die gegen Mittag liegt. Man breitet es sehr dünn aus und harkt es bisweilen um. Zum Trocknen durch künstliche Wärme wird das Pulver in sehr düner Schicht auf Leinen gebracht, das über weite Kästen gespannt ist, in welche man erwärmte Luft treten lässt. Diese geht durch das Leinen und durch das aufgeschüttete Pulver und entzieht diesem die Feuchtigkeit; das Trocknen erfolgt weit rascher als im Freien. Das Erwärmen der Luft geschieht sehr zweckmässig in Röhren, welche in grosser Zahl durch einen weiten Cylinder hindurchgehen, nämlich in dessen oberem und unterem Boden befestigt sind. In den Cylinder geleiteter Dampf erhitzt die Röhren und die diese durchziehende Luft. Auch heisses Wasser, das man um die Röhren circuliren lässt, dient wohl zum Erhitzen. Die Luft kann mittelst eines Ventilators durch die Röhren getrieben werden oder es wird Zug durch einen über den Trockenkästen angebrachten Zugcanal hervorgebracht. Bei dem Trocknen des Pulvers entsteht wieder etwas Pulverstaub, welcher abgesiebt werden muss.

Meistens geht aber dem Trocknen des gekörnten Pulvers das Glätten und Poliren der Körner voran. Man bringt das Pulver in die sogenannten Rollfässer oder Polirfässer *AB*, Fig. 42 (a. f. S.), welche aus mehreren Abtheilungen bestehen (jede mit einer Thür), und lässt die Fässer mit mässiger Geschwindigkeit sich um ihre Achse *CD* drehen. Die Körner reiben an einander die Ecken und Unebenheiten ab, werden rund, glatt und zugleich dichter als sie zuvor waren. Ist die Operation beendet, so öffnet man die Thüren *pp*, das Pulver fällt in den Kasten *EF*, und aus diesem durch die Trichter *oo*... in die Fässer *HH*... Je nachdem man den Zweck der Operation in niederem oder höherem Grade erreichen will, lässt man sie kürzere oder längere Zeit dauern, für Kanonenpulver und Musketenpulver bis ½ Stunde, für extrafeines Jagdpulver 48 bis 60 Stunden. Bei feinem Pulver gibt man wohl angefeuchtete gröbere Körner mit in die Tonne; das Pulver erhält dann um so mehr Glanz, je feuchter diese Körner sind; es löst sich nämlich etwas Salpeter in dem Wasser und dieser gibt der Oberfläche der Körner einen

eigenthümlichen Glanz. Es versteht sich von selbst, dass die groben Körner vor dem Trocknen abgesiebt werden; das Trocknen und Absieben geschieht wie oben beschrieben.

Fig. 42.



An die Stelle der Stampfwerke sind in neuerer Zeit vielfach andere Vorrichtungen zum Zerkleinen, Mengen und Dichten des Pulversatzes getreten. Man pulverisirt jetzt häufig nicht allein die Materialien in den früher beschriebenen Tonnen, sondern man bewerkstelligt auch die Mengung des Satzes in dergleichen Tonnen im trocknen Zustande und dichtet (presst) endlich den angefeuchteten Satz auf verschiedene Weise. Die weitere Verarbeitung, das Körnen u. s. w., ist dann wie früher.

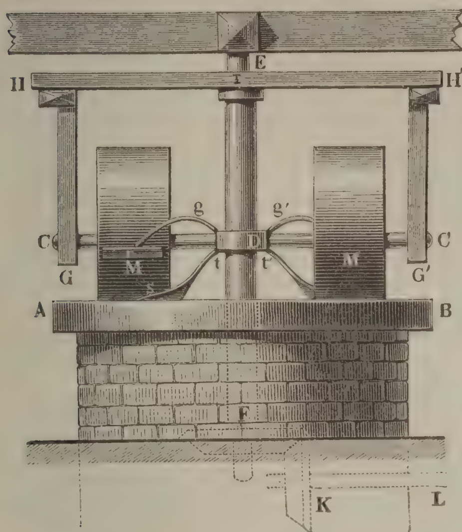
Da das Mengen der drei Materialien im trocknen Zustande in den Tonnen immer eine gefährliche Operation ist, so mengt man erst die Materialien zu zweien, nämlich den Salpeter mit einem kleinen Theile Kohle, und den Schwefel mit der übrigen Kohle, bis hinreichende Kleinung erreicht ist. In Angoulême enthalten die Tonnen 250 kg Kugeln und es werden in jede Tonne resp. 200 kg von dem ersten Gemenge oder 170 kg von dem zweiten Gemenge gebracht. Die Tonnen machen 20 Umdrehungen in der Minute und die Operation dauert für das erstere Gemenge sechs Stunden, für das zweite zwölf Stunden. Die Mischtonnen, in denen dann das ternäre Gemenge aus dem binären Gemenge gemacht wird, enthalten 100 kg Kugeln und werden mit 100 kg des Gemenges beschickt. Die Dauer dieses Mischens beträgt zehn Stunden; die Mischung stellt dann ein unfühlbares Pulver dar. Man besprengt dieselbe nun mit etwa 4 Proc. Wasser und tritt sie mit Holzschuhen, um die Feuchtigkeit gleichmässig zu vertheilen. Nach dieser Operation lässt man die Masse auf einem Tuche ohne Ende zwischen zwei Walzen hindurchgehen, welche sich sehr langsam drehen. Die Masse erleidet dabei einen sehr starken Druck und wird in dichte, schieferähnliche Platten verwandelt, welche zerschlagen oder zerdrückt, dann gekörnt werden. In manchen Fabriken geschieht das Dichten, indem man die Masse in dünnen Schichten zwischen Blechtafeln und feuchten Tüchern der Wirkung einer kräftigen hydraulischen Presse aussetzt. Zum Zerdrücken der entstandenen Platten dienen bisweilen Walzen, deren Oberfläche von kleinen Pyramiden gebildet ist.

Gewöhnlicher noch als Walzen oder Pressen dienen zum Dichten des feuchten Pulversatzes Läufer von Gusseisen oder Stein, die sich auf einer

ebenen kreisförmigen Sohle von Gusseisen oder Holz rollend bewegen, wie es aus Fig. 43 ersichtlich ist.

Die Läufer *MM*, grossen Mühlsteinen gleichend, gewöhnlich auch Mühlsteine genannt, haben ein sehr bedeutendes Gewicht (von 50 bis 120 Centner) und übernehmen begreiflich einen guten Theil der Arbeit des Zerkleinerns und Mengens, welche man ihnen sogar fast ganz überlassen kann, wenn ihr Gewicht gross genug ist.

Fig. 43.



Der aus den Mischtonnen kommende angefeuchtete Pulversatz wird in einer Quantität von 100 Pfund auf der Bahn gleichmässig ausgebreitet, dann lässt man die Läufer gehen, anfangs langsam, hierauf schneller, so dass sie etwa acht Umläufe auf der Bahn in der Minute machen. Die hölzernen, mit Kupfer beschlagenen Schaare (Schaufeln) *s*, welche an den eisernen Armen *tt'* befestigt sind und den Läufern folgen, bringen fortwährend die seitlich gedrückte Masse wieder auf die Bahn der Läufer, und die an den Armen *gg'* befestigten, mit Kupfer beschlagenen Schabmesser *r* kratzen die den Läufern anhängende Masse ab. Nach ungefähr einer Stunde ist der grösste Theil des zugesetzten Wassers verdunstet, denn die Masse erwärmt sich bemerkbar, sie muss von Neuem angefeuchtet werden. Zu diesem Zwecke befestigt man hinter dem einen Läufer ein vasenförmiges Gefäss, von welchem ein Rohr senkrecht abgeht, das unten in ein mit feinen Löchern versehenes Querrohr endet. Man gibt in das Gefäss 1 l Wasser, und soll das Benetzen beginnen, so öffnet man einen an dem senkrechten Rohre vorhandenen Hahn. Die Läufer bleiben dabei natürlich in Bewegung. Zugleich kratzt man mit einer kupfernen Schaufel die Masse sorgfältig auf und bringt sie auf die Spur der Läufer. Nach einer anderen Stunde hält man die Läufer an, bringt wieder die Masse auf die Spur derselben, dann lässt man die Läufer sehr langsam gehen, so dass 8 bis 10 Minuten für einen Umgang auf der Bahn erforderlich sind. Indem so die Läufer längere Zeit auf einer Stelle verharren, dichten sie die Masse sehr bedeutend, so dass Platten entstehen. Diese werden dann zerschlagen, gekörnt u. s. w. Es leuchtet ein, dass man die Läufer längere Zeit auf die Masse wirken lässt, wenn sie zugleich das Zerkleinen mit zu übernehmen haben.

In Wetteren haben die Läufer (Steine) ein Gewicht von 70 Centner. Die Bahn ist von Gusseisen. Die gepulverte Kohle und der gemahlene Schwefel (S. 162) kommen mit dem Salpeter in die Mischtonnen, worin

80 Pfund Kugeln von verschiedener Grösse enthalten sind. Die Beschickung jeder Tonne beträgt 50 Pfund und die Tonnen machen 15 bis 20 Umgänge in der Minute. Dauer der Mengung 2 bis 4 Stunden. Das angefeuchtete Gemenge wird dann ebenfalls in Quantitäten von 50 Pfund unter die Läufer gebracht, unter denen die Masse, von Zeit zu Zeit befeuchtet, 2 bis 4 Stunden bleibt.

In einer ausgezeichneten französischen Fabrik (Bouchet) operirt man für Jagdpulver auf folgende Weise. Man pulverisirt zunächst die Kohle und den Schwefel gemeinschaftlich in Tonnen von Eisen oder Holz, welche 120 kg Bronzekugeln von 6 bis 7 mm Durchmesser enthalten. Da die Kohle schwieriger zu zermalmen ist als der Schwefel, so bringt man sie (21 kg) zuerst in die Tonnen, nach 8 bis 12 Stunden dann den Schwefel (15 kg). Nach weiteren 6 bis 8 Stunden werden 6 kg des binären Gemenges mit 20 kg Salpeter in die Mischtonnen gebracht, welche von Leder sind und 60 kg Kugeln von 5 mm Durchmesser enthalten. Nach 12 Stunden, während welcher die Tonnen 20 bis 25 Umgänge in der Minute machen, kommt das Gemenge aus den Tonnen, um, mit 2 bis 5 Proc. Wasser benetzt, in Quantitäten von 50 kg unter die Läufer gebracht zu werden, welche von Gusseisen sind, 2500 kg wiegen und auf einer Bahn von Holz laufen. Nach 2 Stunden kann zum Körnen der gebildeten Kuchen geschritten werden.

Für das gewöhnliche feine Jagdpulver wird das Körnen sofort bis zu dem gehörigen Grade der Feinheit getrieben und glättet man die Körner 24 Stunden lang. Für superfeines Jagdpulver körnt man die Kuchen zu Körnern von der Grösse des Kanonenpulvers, dann bringt man Körner und Staub von Neuem in die Ledertonnen. Nach 4 Stunden wird das Gemenge angefeuchtet, abermals unter die Läufer gebracht und hier 12 Stunden bearbeitet. Hierauf werden die Kuchen feiner gekörnt als vorher, Körner und Staub zwischen den Walzen (S. 167) zu Kuchen geformt und diese nun schliesslich zu dem superfeinen Pulver gekörnt, das man 36 bis 48 Stunden lang in den Glättfässern behandelt. Für extrafeines Pulver operirt man in gleicher Weise, nur wählt man die Kohle mit der grössten Sorgfalt aus, nimmt die beste Rothkohle, verlängert das Pulverisiren des binären Gemenges auf 16 bis 20 Stunden, die erste Behandlung unter den Läufern auf 12 bis 15 Stunden, die zweite auf 4 bis 6 Stunden, körnt schliesslich in einem extrafeinen Siebe, das ungefähr 400 Maschen auf den Quadratcentimeter hat, und glättet endlich die Körner 48 bis 62 Stunden.

Haben die Läufer ein sehr bedeutendes Gewicht, von 100 bis 120 Centner, so lässt man das Pulvern und Mengen vorzugsweise durch diese bewerkstelligen. Man pulverisirt nur vorläufig den Schwefel eine Stunde lang, die Kohle $1^1/_2$ Stunden lang in Tonnen, siebt das Pulver, befeuchtet dann das Gemenge von Schwefel, Kohle und Salpeter in Quantitäten von 20 kg mit 1 kg Wasser und bringt es unter die Läufer. Unter fast fortwährendem Benetzen bleibt die Masse hier 3 bis 4 oder 5 Stunden, je nach der Feinheit des Pulvers, dann bildet man Kuchen, indem man die Bewegung der Läufer verlangsamt. Die Kuchen werden zerschlagen und gekörnt.

Ganz verschieden von dem beschriebenen Verfahren, das Pulver zu körnen, ist das Verfahren, das zuerst in Bern angewandt, später von

Champy verbessert wurde, und nach welchem man jetzt in Frankreich Minenpulver (Sprengpulver), auch wohl Militairpulver darstellt. Nachdem die Kohle und der Schwefel gemeinschaftlich 4 Stunden lang in den Pulverisirtonnen behandelt sind, kommt das Pulver mit der erforderlichen Menge Salpeter in die Mischtonne. Nach 2 Stunden wird zum Körnen geschritten. Man bringt in eine hölzerne Tonne (Trommel), welche um die Achse herum offen ist, schon gekörntes Pulver (den Kern), dessen Ursprung sich sogleich ergeben wird, besprengt dies mittelst einer fein durchlöcherten Röhre, welche in die Trommel geht und welche mit einem Wasserbehälter in Verbindung steht, mit Wasser (etwa 5 Proc.), während sich die Trommel dreht, und schüttet dann nach und nach in kleinen Antheilen von der Mischung ein. Diese hängt sich an die feuchten Körner an und vergrössert letztere. Dann wird abermals besprengt und wiederum Mischung eingetragen. Nachdem auch diese von den Körnern aufgenommen ist, wird die Trommel entleert. Durch zwei Siebe entfernt man die zu groben Körner und Stücken, sowie die zu feinen Körner. Die letzteren dienen als Kern bei einer folgenden Operation, ebenso die gröberen Körner und Stücke, nachdem man diese in einem Siebe mit Hülfe einer Holzscheibe in feinere Körner verwandelt hat. Die Körner von der erforderlichen Grösse werden schliesslich geglättet.

In neuerer Zeit findet ein sehr dichtes, sogenanntes gepresstes Pulver bei der Artillerie vielfach Anwendung. Die praktischen Anfänge desselben datiren von dem amerikanischen Bürgerkriege, die Vervollkommnung in der Anwendung und Fabrikation wurde durch Versuche mit demselben in Oesterreich, Frankreich und Preussen herbeigeführt. Zur Herstellung des gepressten prismatischen Pulvers wird gekörntes Pulver mit einem Bindemittel von Gummi, Zucker oder Collodiumlösung versetzt und dann einem starken Druck ausgesetzt, so dass es in eine dichte zusammenhängende Masse übergeht. Es ist dabei sowohl zu starke als zu schwache Pressung zu vermeiden, weil sonst das Pulver nicht vollständig oder zu rasch verbrennt, ausserdem werden zur Herbeiführung einer gleichmässigen Verbrennung die Patronen der Länge nach gewöhnlich sieben Mal durch-

Fig. 44.



Fig. 45.

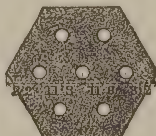
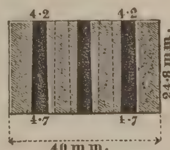


Fig. 46.



bohrt. Die Form des in Preussen angewandten prismatischen Pulvers zeigen die Figuren 44, 45 u. 46.

Die Pulverkörner sind reguläre Säulen von sechsseitiger Grundfläche; der Durchmesser der Grundfläche von einer Ecke bis zur diametral gegenüberliegenden gemessen beträgt 40 mm, die Höhe 24·8 mm. Das absolute Gewicht der in Spandau fabricirten Pulverkörner beträgt 37·5 g, der von Ritter zu Altenkirchen bei Hamm an der Sieg ver-

fertigten 40·5 g. In England wurde früher von Armstrong ein grobkörniges Pulver, dessen Körner etwa die Grösse von Haselnüssen hatten, angewandt. In neuerer Zeit sind Versuche mit sogenanntem Kieselpulver (*pebble powder*) angestellt, welches seinen Namen von der Aehnlichkeit der Körnerform mit gewöhnlichen Kieselsteinen hat.

Die verschiedenen Arten von Schiesspulver, wie das Militairpulver (Kriegspulver, Kanonenpulver und Musketenpulver), Jagdpulver (Büchsenpulver, Scheibenpulver), Sprengpulver (Minenpulver, Grubenpulver) und die verschiedenen Sorten derselben, unterscheiden sich von einander theils durch das Verhältniss, in welchem die Bestandtheile, Salpeter, Schwefel und Kohle, dazu genommen wurden, theils durch die Beschaffenheit der angewandten Kohle und die mehr oder weniger weit getriebene Zerkleinung, Mengung und Dichtung des Satzes, theils durch die Grösse, Gestalt, Dichte und Glätte der Körner. Eine Normalzusammensetzung und Normalbeschaffenheit für jede Pulverart gibt es nicht; das Pulver von verschiedenen Fabriken zeigt erhebliche Verschiedenheiten.

Die folgenden Angaben über die Zusammensetzung einiger Schiesspulver mögen zunächst eine Stelle finden.

	Salpeter	Schwefel	Kohle
Sogen. theoretische Mischung (S. 155)	74·8	11·8	13·4
Preussisches Militairpulver	74·0	10·0	16·0
Oesterreichisches „	75·5	10·0	14·5
Englisches „	75·0	10·0	15·0
„ grobkörniges für gezogene Geschütze	74·0	10·5	15·5
Französisches Militairpulver	75·0	12·5	12·5
„ Chassepotpulver	74·0	10·5	15·5
Russisches Militairpulver	75·0	10·0	15·0
Schwedisches „	75·0	10·0	15·0
Französisches Jagdpulver	78·0	10·0	12·0
Englisches „	79·7	7·8	12·5
„ „	75·0	8·0	17·0
„ „	78·0	8·0	14·0
Deutsches Sprengpulver	66·0	12·5	21·5
Französisches „	62·0	18·0	20·0
Italienisches „	70·0	18·0	12·0

Man sieht, dass die Zusammensetzung einiger Pulver so gut wie völlig die theoretische ist, bei anderen dieser sehr nahe kommt, bei einigen aber erheblich abweicht. Solche Abweichungen sind keineswegs als ein Fehler der Mischung zu betrachten, sie werden aus gewissen Gründen und für gewisse Zwecke absichtlich gemacht. Wenn man berücksichtigt, dass selbst die schwarze Kohle der Schiesspulverfabriken

meist nicht über 83 Proc. Kohlenstoff enthält, und dass in der rothen Kohle der Kohlenstoffgehalt oft nur 70 Proc. beträgt, so wird man sagen müssen, dass dasjenige Pulver, in welchem sich die Bestandtheile genau in dem sogenannten theoretischen Verhältnisse finden, nicht nach dem richtigen theoretischen Verhältnisse zusammengesetzt ist, sondern zu wenig Kohle enthält, weil die Kohle nicht reiner Kohlenstoff ist, und weil der in der Kohle überschüssig vorkommende Wasserstoff nicht ausreicht, den Mangel an Kohlenstoff zu ersetzen. Deshalb wird häufig die Menge der Kohle grösser genommen oder die Menge des Schwefels vermindert. Eine Verminderung des Schwefels sichert ausserdem gegen die Bildung von höheren Schwefelungsstufen des Kaliums, welche die Metalle stark angreifen. Die Verminderung der Menge des Salpeters, welche das Pulver billiger macht und Veranlassung gibt zur Bildung von Kohlenoxydgas (Seite 156), ist bei dem Sprengpulver zulässig, weil ein so lebhaftes rasches Abbrennen, wie es bei dem Gewehrpulver stattfinden muss, hier nicht erforderlich ist. Man berücksichtige, dass bei dem Sprengpulver nur die Menge des Gases, nicht die Geschwindigkeit der Gasbildung in Betracht kommt (s. unten). In Frankreich macht man in den Pulverfabriken des Staats das Sprengpulver aus dem Grunde so reich an Schwefel, damit dasselbe nicht das Jagdpulver ersetzen kann, welches beträchtlich besteuert ist.

Von den drei Bestandtheilen des Schiesspulvers sind der Salpeter und der Schwefel, in dem Zustande von Reinheit, wie man dieselben in den Pulverfabriken verwendet, immer von gleicher Beschaffenheit, während die Kohle eine sehr verschiedene Beschaffenheit und Zusammensetzung hat, je nach den Substanzen, aus denen man sie bereitet, und besonders auch nach der Temperatur, bei welcher sie bereitet wird. Salpeter und Schwefel können daher nur durch ihre Quantität Einfluss ausüben auf die Beschaffenheit des Schiesspulvers, während die Kohle auch durch ihre Qualität grossen Einfluss auszuüben vermag. Dass die Kohle unter allen Umständen eine glanzlose, matte Kohle aus weichem Holze sein muss, ist schon oben gesagt worden. Im Allgemeinen gibt eine bei höherer Temperatur dargestellte dichtere, schwerere Kohle ein schwieriger entzündliches und langsamer abbrennendes Pulver, eine bei niederer Temperatur dargestellte, weniger dichte, leichtere Kohle ein leichter entzündliches und leichter abbrennendes, also kräftigeres Pulver.

Die Grösse, Gestalt, überhaupt Beschaffenheit der Körner hat ausserordentlich Einfluss auf die Wirkung des Schiesspulvers. Weshalb überhaupt das Schiesspulver gekörnt wird, bedarf kaum der Erläuterung. Ungekörntes Pulver (Mehlpulver) ist in seiner Anwendung sehr unbequem, hängt hartnäckig an, beschmutzt, zieht Feuchtigkeit an, backt zusammen und bei dem Transporte trennen sich, durch das anhaltende Rütteln, die Gemengtheile von einander und lagern sich nach ihrem specifischen Gewichte. Mehlpulver, in ein Gewehr gebracht, wird beim Aufsetzen der Kugel mittelst des Ladestockes zu einer dichten Masse zusammengedrückt, welche in dem Gewehre nicht anders abbrennen kann, als das zu einer festen Masse geschlagene Mehlpulver in den Schwärmern und Raketen, nämlich langsam, von einer Stelle ab, sprühend und zischend. Gekörntes Pulver zeigt die erstgenannten Nachtheile nicht, behält beim Laden die Körnerform, die Ladung bleibt porös, der zündende Funken entzündet

dieselbe durch die ganze Masse, alle Körner verbrennen fast gleichzeitig. Je rascher aber die Verbrennung der Ladung erfolgt, desto plötzlicher ist natürlich die Gasentwickelung, desto kräftiger ist das Pulver [1]).

Es leuchtet nun ein, welchen Einfluss die Grösse der Körner auf die Schnelligkeit der Verbrennung haben muss. Jedes Korn repräsentirt eine Masse festgestampften Mehlpulvers; grosskörniges Pulver wird also langsamer abbrennen als kleinkörniges. Runde Körner, da sie im Verhältniss zur Masse die kleinste Oberfläche haben, bieten dem zündenden Funken eine verhältnissmässig kleinere Fläche, als eckige Körner. Die Ecken der letzteren fangen überdies leichter Feuer als die gewölbte Fläche der runden Körner, und diese sind um so weniger leicht entzündlich, je glatter, polirter sie sind.

Lockeres Mehlpulver ist offenbar das entzündlichste Pulver und zugleich das Pulver, in welchem die Verbrennung am raschesten erfolgen kann. Dessenungeachtet ist lockeres Mehlpulver nicht das kräftigste Pulver, weil das Volumen desselben weit grösser ist, als das Volumen eines gleichen Gewichts gekörnten Pulvers. Von dem Verhältnisse des Volumens der entwickelten Gase zu dem Volumen des Pulvers hängt aber die grössere oder geringere Wirksamkeit eines Pulvers ab. Ist z. B. 1 g Schiesspulver 1 ccm und gibt 1 g, also 1 ccm des Pulvers, 3000 ccm Gas, so entspricht seine treibende Kraft theoretisch einem Drucke von 3000 Atmosphären, denn es nimmt vergast den 3000fachen Raum ein; ist 1 g Schiesspulver aber 2 ccm und gibt 1 g desselben ebenfalls 3000 ccm Gas, so ist seine treibende Kraft nur halb so gross, denn es nimmt vergast nur das 1500-fache Volumen ein. Man ersieht hieraus den Nutzen grösserer Dichtigkeit auch bei gekörntem Pulver.

In Rücksicht auf die Beschaffenheit und Verwendung des Schiesspulvers unterscheidet man drei verschiedene Arten von Dichtigkeit (specifischem Gewicht) desselben. Man nennt gravimetrische Dichtigkeit die relativen Gewichte gleicher Maasse (z. B. eines Liters oder eines Cubikcentimeters) des Pulvers; Maassdichtigkeit wäre vielleicht ein bezeichnender Name dafür. Man nennt relative Dichtigkeit (relatives specifisches Gewicht) die Dichtigkeit der einzelnen Körner des Pulvers; wir wollen sie Korndichtigkeit nennen. Man nennt endlich absolute Dichtigkeit (absolutes specifisches Gewicht) die Dichtigkeit der Masse der Körner (ohne deren Poren); wir wollen sie Massendichtigkeit nennen.

Die Massendichtigkeit des Schiesspulvers ist annähernd 2·0 und ändert sich nicht wesentlich, wenn sich das Verhältniss der Bestandtheile des Pulvers ändert, da alle drei Bestandtheile nahezu die Dichtigkeit 2·0 haben.

Die Korndichtigkeit ist nach dem Verfahren der Darstellung des Schiesspulvers verschieden, sie wird durch alles vergrössert, was auf Verminderung der Porosität der Kuchen und Körner hinwirkt. Mit je weniger Wasser der Satz bearbeitet wird, oder je weniger feucht der Satz

---

[1]) Deshalb wirkt auch das Pulver in einem Zündhütchen-Gewehre weit kräftiger als in dem früheren Steinschloss-Gewehre; in letzterem verbreitete sich die Entzündung der Körner von einer Stelle aus, vom Zündloche, in dem ersteren geht vom Zündthurme ab ein zündender Strahl durch die ganze Ladung. Den langen Feuerstrahl, welchen ein Zündhütchen gibt, kann man im Dunkeln sehr gut mittelst eines Pistols erkennen, dessen Lauf sich abschrauben lässt.

in Kuchen verwandelt wird, desto dichter sind begreiflich die Körner des Pulvers nach dem Trocknen, denn die Porosität der Körner wird vorzüglich durch das in den feuchten Körnern vorhandene, beim Trocknen entweichende Wasser bedingt. Je stärker der Druck ist, unter dem man die Kuchen bildet, desto weniger feucht braucht der Satz dazu zu sein, desto mehr werden die starren Theilchen des Satzes einander genähert, desto grösser wird begreiflich ebenfalls die Korndichtigkeit. Die Korndichtigkeit des mittelst Stampfen dargestellten Pulvers ist etwa 1·5, während die von Pulver, das unter schweren Läufern bereitet und gedichtet ist, 1·9 und selbst noch darüber sein kann, sich also der Massendichtigkeit nähert.

Zur Bestimmung der Korndichtigkeit gibt es noch kein Verfahren, das ein völlig genaues Resultat zu liefern vermöchte, da es an einer Flüssigkeit fehlt, in welcher das Pulver gewogen werden kann, ohne dass dieselbe von den Körnern aufgesogen wird. Heeren[1]) hat darüber sehr sorgfältige Versuche angestellt. Man pflegt eine gewogene Menge des Pulvers in wasserfreien Alkohol zu schütten, der sich in einer graduirten Glasröhre befindet, und aus der Menge des verdrängten Alkohols die Korndichtigkeit zu berechnen. Angenommen man habe 10 g des Pulvers angewandt und der Alkohol sei in der Röhre um 6·1 ccm gestiegen (man muss sogleich nach dem Einschütten ablesen), so berechnet sich die Korndichtigkeit zu $\frac{10}{6{\cdot}1} = 1{\cdot}64$. Man nimmt dabei an, dass bei dem Einschütten in den Alkohol zwar die zwischen den Körnern befindliche Luft, aber nicht die in den Körnern befindliche Luft verdrängt werde. Dies ist in Wirklichkeit aber nicht der Fall und da die Körner um so leichter und rascher den Alkohol aufsaugen, je poröser sie sind, so bekommt man für poröse Körner eine grössere Korndichtigkeit als für dichtere Körner. Genauer wird das Resultat sein, wenn man das gewogene Pulver erst mit Alkohol tränkt, die Körner sich vollsaugen lässt und dann, wie angegeben, operirt.

Nach Heeren lässt sich aus der Menge des Alkohols, welche aufgesogen wird, die Korndichtigkeit mit ziemlicher Genauigkeit berechnen, weil die Massendichtigkeit, wie oben angegeben, bei allem Pulver annähernd dieselbe ist. Bezeichnet man mit b das Gewicht des trocknen Pulvers, mit c das specifische Gewicht des Alkohols, mit f die Gewichtszunahme des Pulvers beim Tränken mit Alkohol, mit g die Massendichtigkeit, so ist die Korndichtigkeit k des Pulvers:

$$k = \frac{bcg}{bc + gf}.$$

Ist z. B. das Gewicht des trocknen Pulvers 5 g (b), das Gewicht nach dem Sättigen mit Alkohol 5·60, also die Gewichtszunahme 0·6 g (f), die Massendichtigkeit 2·0 (g), das specifische Gewicht des Alkohols 0·794 (c), so ergibt sich

$$k = \frac{5 \,.\, 0{\cdot}794 \,.\, 2{\cdot}00}{5 \,.\, 0{\cdot}794 + 2{\cdot}00 \,.\, 0{\cdot}6} = 1{\cdot}535.$$

[1]) Chem. Centr. 1856, 637; Pol. J. **141**, 279.

Die Sättigung der Pulverkörner mit Alkohol muss begreiflich vollständig sein. Man lässt das Pulver 24 Stunden in dem Alkohol, damit alle Poren sich mit Alkohol füllen und die Luft aus den Poren vollständig entweicht, was rascher zu erreichen ist, wenn man das mit dem Alkohol übergossene Pulver unter die Glocke einer Luftpumpe bringt. Nach dem Abgiessen des Alkohols wird das feuchte Pulver auf Fliesspapier gegeben und mit einem Messer hin und her geschoben, bis es nicht mehr nass, aber noch stark feucht erscheint. Dann schüttelt man es in einer Glasröhre mit einem Streifen Fliesspapier, bis die Körner nicht mehr am Papiere und der Glaswand hängen bleiben, und wägt es schliesslich, nach Entfernung des Papiers, in der Glasröhre, die vorher tarirt ist. Heeren fand bei verschiedenen Sorten Kanonenpulver das Verhältniss der Masse der Körner zu den Poren (der Luft) wie 100 : 29 bis 100 : 43.

Die Maassdichtigkeit des Pulvers ist, wie leicht ersichtlich, abhängig von der Korndichtigkeit, der Grösse und Gestalt der Körner. Sie liegt etwa zwischen 0·8 bis 0·92; das heisst 1 ccm Pulver wiegt 0·8 bis 0·92 g, das Liter also 800 bis 920 g.

Zur Bestimmung der Maassdichtigkeit lässt man das Pulver durch einen Trichter in ein Maass laufen, streicht den Ueberschuss ab und wägt es dann. Fasst ein 100 ccm Maass 90 g des Pulvers, so ist seine Maassdichtigkeit 0·900 (Wasser = 1·000). Man fühlt, wie sehr das Resultat von der Art und Weise abhängig ist, wie das Maass gefüllt wird, und dass sich durch Rütteln, namentlich bei eckigen Körnern, die Maassdichtigkeit beträchtlich erhöhen lässt. Als mittlere Maassdichtigkeit haben sich bei französischen Pulvern die folgenden Zahlen ergeben: Minenpulver 0·796, Kanonenpulver 0·836, Musketenpulver 0·820, feines Jagdpulver 0·923, superfeines 0·918.

In den Glätttonnen, durch Poliren, erhöht sich die Maassdichtigkeit des Pulvers erheblich, weil die Rauhigkeiten der Körner entfernt werden, welche der dichten Lagerung hinderlich sind; der Einfluss der Grösse der Körner auf die Maassdichtigkeit spricht sich dann deutlicher aus.

Aus dem Mitgetheilten leuchtet ein, wie der Fabrikant im Stande ist, durch Abänderung des Verhältnisses zwischen Salpeter, Schwefel und Kohle, durch Auswahl der Kohle, durch mehr oder weniger weit gehende Kleinung, durch stärkere oder schwächere Dichtung und durch verschiedenartige Körnung ein Schiesspulver von verschiedener Beschaffenheit darzustellen.

Zur Beurtheilung der Beschaffenheit, welche das für Gewehre und Geschütze bestimmte Pulver haben muss, mache man sich den Vorgang beim Abschiessen klar. Angenommen, es sei ein Gewehr mit einer Passkugel, einer an den Lauf dicht anschliessenden Kugel, geladen. Das in der Pulverkammer enthaltene Pulver wird durch den Zündfunken entzündet; das bei der Verbrennung des Pulvers auftretende Gas muss die Kugel in dem Laufe in Bewegung setzen, fortschieben und aus dem Laufe heraustreiben. Nun lehrt die Physik, dass eine gewisse Zeit erforderlich ist, um einen ruhenden Körper in Bewegung zu setzen, das Trägheitsmoment zu überwinden. Erfolgt daher die Gasbildung in dem Gewehre zu plötzlich, so wird eher das Gewehr zerschmettert werden, als die Kugel in Bewegung kommt. Von einem Pulver, welches zu plötzlich durch seine ganze Masse verbrennt, sagt man, dass es zu kräftig, zu explosiv wirke

(*poudre brisante*). Verbrennt ein Pulver zu langsam, so wird die Kugel mit einer verhältnissmässig geringen Kraft aus dem Laufe getrieben, weil bis dahin noch nicht alles Pulver verbrannt ist, ein Theil des Pulvers verbrennt ohne Nutzen; das Pulver ist nicht kräftig genug. Am sichersten wird die vollständige Verbrennung des Pulvers im Laufe erreicht, wenn die Ladung vorn entzündet wird, wie es bei den Zündnadelgewehren der Fall ist.

Pulver, zu dessen Fabrikation eine höchst entzündliche Rothkohle ausgewählt wird, Salpeter und Schwefel in dem für die Zusammensetzung dieser Kohle passendsten Verhältnisse genommen werden, und welches, gut gedichtet, sehr fein und eckig gekörnt wird, ist das kräftigste Pulver. Je dichtere, dunklere Kohle angewandt wird, je mehr man sich von der theoretischen Zusammensetzung entfernt, je gröberes und runderes Korn gegeben wird, desto weniger kräftig ist das Pulver. Berücksichtigt man, dass jedes Korn eine Masse festgestampften Mehlpulvers repräsentirt, so sieht man ein, dass starke Dichtung der Masse die Wirksamkeit des Pulvers schwächt, wenn die Körner desselben nicht sehr fein sind. Bei Kanonenpulver darf sie daher nicht grösser sein, als es erforderlich ist, um das Pulver vor dem Zerfallen beim Transporte zu schützen.

Man erkennt, dass die mehr oder weniger gute Beschaffenheit der Gewehre und Geschütze die Benutzung eines mehr oder weniger kräftigen Pulvers gestattet. Mit grosser Sorgfalt aus dem besten Materiale angefertigte Gewehre, wie Büchsen und Jadgewehre, können ein feinkörniges kräftiges Pulver ertragen, während die gewöhnlichen Militairgewehre ein weniger kräftiges, grobkörnigeres Pulver verlangen. Für die groben Geschütze aus Bronze ist ebenfalls ein minder kräftiges, grobkörniges Pulver erforderlich, weil das Metall derselben nicht die Zähfestigkeit des Metalls der kleineren Feuerwaffen besitzt. Die Anwendung von Gussstahl zu Geschützen hat in dieser Hinsicht die Sachlage sehr geändert. Das schlechteste Schiesspulver machen die Fabrikanten für den Handel mit den Negern; seine Qualität entspricht ganz der Qualität der Gewehre, welche England diesen Afrikanern liefert.

Wie dringend nothwendig es ist, dass die Ladung eines Gewehres nicht zu plötzlich vergast werde, ergibt sich recht deutlich aus dem Umstande, dass explosive Körper, welche zu rasch explodiren, zu rasch vergasen, gar nicht oder doch nur mit grosser Vorsicht als geschosstreibende Mittel gebraucht werden können, so z. B. das Knallquecksilber, das nur anwendbar ist für äusserst starke Gewehre von sehr kleinem Kaliber (Zündhütchenbüchsen). Auch die Schiessbaumwolle ist weit explosiver als das Schiesspulver. Zum Sprengen kann natürlich ein Pulver nicht zu explosiv, nicht zu kräftig sein, und dazu ist daher auch Schiessbaumwolle recht anwendbar. Wie sehr verschieden die Feinheit der Körner bei den verschiedenen Arten und Sorten von Schiesspulver ist, ergibt sich aus der folgenden Tabelle, welche für die verschiedenen französischen Pulver die Grösse der Oeffnungen der egalisirenden Siebe, also im Allgemeinen den Durchmesser der Körner angibt, so wie die Anzahl der Körner, welche durchschnittlich auf 1 g gehen.

Pulversorten	Grösse der Sieböffnungen	Anzahl der Körner auf 1 g
Sprengpulver, rundes Korn nach dem Verfahren von Champy	4·5 bis 2·3 mm	30 bis 40
Kanonenpulver, durch das Stampfverfahren	2·5 „ 1·4 „	350
Musketenpulver, desgl.	1·4 „ 0·6 „	1 680
Jagdpulver, feines, in Tonnen bereitet	1·0 „ 0·5 „	15 160
Jagdpulver, superfeines, desgl.	0·65 mm, Seidensieb	37 700
Jagdpulver, desgl., mit Läufern	desgl.	42 000
Jagdpulver, extrafeines, in Tonnen . .	desgl.	86 860
Jagdpulver, desgl. mit Läufern	desgl.	56 200

Es versteht sich von selbst, dass in dem Schiesspulver sich stets auch Körner von kleinerem Durchmesser, als dem des unteren Siebes finden. Die Ungleichheit der Körner und die verschiedene Dichtigkeit der Körner (Korndichtigkeit) sind Ursache, dass die Zahl der Körner pro Gramm bei ein und derselben Art Pulver nicht constant ist.

Untersuchung und Prüfung des Schiesspulvers. — Die gute Beschaffenheit des Schiesspulvers lässt sich im Allgemeinen schon am Aeussern erkennen. Das Pulver muss eine schiefergraue Farbe besitzen, die beim Pulver aus Rothkohle ins Braune zieht. Dunkelschwarze Farbe deutet auf grossen Gehalt an Kohle oder auf feuchten Zustand, welcher letztere die Wirksamkeit des Pulvers sehr beeinträchtigt, weil er die Entzündlichkeit und die Schnelligkeit des Abbrennens vermindert. Feuchtem Pulver fehlt auch der eigenthümliche Glanz. Weder mit blossem Auge noch mit der Loupe dürfen sich helle Flecke oder schimmernde Punkte erkennen lassen, welche entweder von schlechter Mischung oder davon herrühren, dass Salpeter nach dem Feuchtwerden des Pulvers auswitterte. Es darf nicht abfärben, wenn man es über die Hand oder einen Bogen Papier laufen lässt. Die Körner müssen möglichst von gleicher Grösse sein, wenn nicht absichtlich Pulver von zweierlei Korn gemischt ist, und sie müssen eine solche Festigkeit besitzen, dass sie sich auf der Hand nicht mit dem Finger zerdrücken lassen. Auf Papier angezündet, muss das Pulver mit gerade aufsteigendem Rauche rasch abbrennen und das Papier darf weder stark geschwärzt noch stark gebrannt werden.

Die Bestimmung der Maassdichtigkeit des Pulvers (der gravimetrischen Dichtigkeit), sowie die Bestimmung der Korndichtigkeit (der relativen Dichtigkeit) ist oben Seite 173 u. f. besprochen worden.

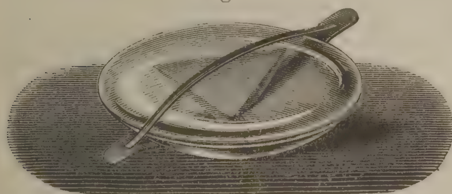
Zur Ermittelung der Zusammensetzung, zur chemischen Analyse des Pulvers sind viele Anleitungen gegeben worden, und wir besitzen eine treffliche Abhandlung darüber von Marchand[1]).

[1]) J. pr. Chem. **32**, 48; **38**, 119.

Der Gehalt an hygroskopischem Wasser wird durch Trocknen des Pulvers in gelinder Wärme oder über Schwefelsäure bestimmt, oder indem man über das Pulver, in einer Glasröhre, einen Strom getrockneter Luft gehen lässt.

Um den Gehalt an Salpeter zu bestimmen, zieht man das Pulver mit Wasser aus, verdampft die erhaltene Salpeterlösung zur Trockne und wägt den zurückbleibenden Salpeter. Man bringt eine gewogene Menge des Pulvers, etwa 5 g, auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, das man nach dem Einlegen in den Trichter angefeuchtet hat, benetzt das Pulver auf dem Filter mit so viel Wasser, als es aufsaugen kann, und bewirkt dann nach einiger Zeit das Auslaugen durch wiederholtes Aufgiessen kleiner Mengen heissen Wassers, möglichst nach dem Princip der Verdrängung. Wird zu viel Wasser auf einmal auf das Filter gegeben, so kann man nicht wohl verhüten, dass sich die feine Kohle über den Rand des Filters zieht. Die ersten ablaufenden Flüssigkeiten fängt man in dem gewogenen Porcellanschälchen auf, in welchem die Verdampfung ausgeführt werden soll, dann vertauscht man dies gegen ein anderes Schälchen oder ein Becherglas, aus welchem man dann in jenes nachgiesst, in dem Maasse, als die Verdampfung vorschreitet. Das Verdampfen wird, unter sorgfältiger Verhütung eintretenden Siedens, über einer sehr kleinen Flamme, oder besser im Luftbade oder Wasserbade vorgenommen. Der zurückbleibende trockne Salpeter kann dann vor dem Wägen in dem Schälchen stärker erhitzt, selbst vorsichtig geschmolzen werden. Der Gewichtsüberschuss über die Tara des Schälchens ergibt das Gewicht des Salpeters. Zur Controle nimmt man das Filter aus dem Trichter, trocknet es mit dem darauf befindlichen Schwefel und der Kohle bei 100° C. und wägt es. Bei dem Wägen liegt zweckmässig das Filter zwischen zwei gut auf einander passenden Uhrgläsern (Fig. 47), welche durch eine Klammer (aus dünnem Kupferbleche oder Messingbleche) zusammengehalten werden. Man ist dann sicher, dass während des Wägens nicht Feuchtigkeit angezogen wird. In diesem kleinen Apparate wird auch vorher das getrocknete Filter gewogen.

Fig. 47.



Zur Bestimmung des Schwefels und der Kohle legt man das Filter mit dem Rückstande vom Auslaugen des Salpeters wiederum sorgfältig in den Trichter, befeuchtet dasselbe erst mit etwas heissem Wasser und laugt dann den Schwefel durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Schwefelammonium aus; wobei man durch Bedecken des Trichters mit einer Glasplatte die Luft möglichst abzuhalten sucht. Zum Auswaschen wendet man das Schwefelammonium mehr und mehr verdünnt an, schliesslich nimmt man heisses Wasser. Das Filter mit der darauf zurückgebliebenen Kohle wird nun wieder getrocknet und gewogen; man erfährt die Menge der Kohle direct, die Menge des Schwefels aus dem Verluste. — Es steht natürlich nichts entgegen, eine besondere Menge des Pulvers zur Bestimmung der Kohle anzuwenden, das heisst, eine besondere Menge des Pulvers mit Schwefelammonium zu behandeln, von welchem dann Sal-

peter und Schwefel zugleich gelöst werden. Die Behandlung kann in diesem Falle in einem Kochfläschchen bei höherer Temperatur stattfinden, dann bringt man die trübe Flüssigkeit auf ein Filter und wäscht die Kohle aus.

Die nach dem Auslaugen des Schwefels zurückgebliebene und gewogene Kohle kann nun auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Es zeigt sich, ob sie Schwarzkohle oder Rothkohle ist, welche letztere sich theilweise in Kalilauge löst. Eine Elementaranalyse der Kohle lässt das Verhältniss des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs ersehen.

Das vorstehend beschriebene einfache Verfahren zur Untersuchung des Schiesspulvers hat stets so übereinstimmende Resultate ergeben, dass dasselbe als das beste empfohlen werden kann.

Marchand empfiehlt zum Ausziehen des Schwefels ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol. Der Rückstand von der Bestimmung des Salpeters durch Auslaugen wird dann auf dem Filter, nachdem dies mit Alkohol benetzt ist, mit diesem Gemenge ausgelaugt, wobei man zweckmässig den Trichter mit dem Filter mittelst eines durchbohrten Korkes in einen zweiten grösseren Trichter steckt und den Zwischenraum zwischen beiden mit warmem Wasser füllt. Das schliessliche Auswaschen geschieht mit Alkohol.

Auch Schwefelkohlenstoff allein kann zum Ausziehen des Schwefels dienen. Lässt man den Auszug in einem Schälchen verdampfen, so bleibt der Schwefel zurück und sein Gewicht kann dann direct bestimmt werden (siehe unten Linck). Der Schwefelkohlenstoff muss farblos, rectificirt sein, er darf beim Verdunsten nicht Schwefel hinterlassen.

Anstatt das Auslaugen des Salpeters und des Schwefels auf einem Filter vorzunehmen, bedient man sich dazu auch wohl einer unten spitz ausgezogenen Glasröhre mit einem Asbestpfropfen in dem unteren Theile. Die Rückstände in der Röhre können dann durch einen trocknen Luftstrom getrocknet und mit der Röhre gewogen werden.

Bestimmt man in dem Pulver die Menge des Salpeters durch Auslaugen, den Gehalt an Schwefel, indem man diesen zu Schwefelsäure oxydirt und als schwefelsaures Baryum fällt, so erfährt man begreiflich die Menge der Kohle aus dem Verluste. Die Oxydation des Schwefels kann durch Digestion des Pulvers mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium bewerkstelligt werden oder, nach Cloëz und Guignet, sehr bequem und leicht durch Behandeln mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium. Man erhitzt 1 g des getrockneten Pulvers in einem kleinen Kolben mit der concentrirten Lösung des übermangansauren Kaliums zum Sieden, indem man von Zeit zu Zeit noch Krystalle des Salzes hinzufügt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit bleibt. Es wird dabei nicht allein der Schwefel zu Schwefelsäure, sondern auch der Kohlenstoff der Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Man setzt concentrirte Salzsäure hinzu und kocht, bis das Mangansuperoxyd, das in der Flüssigkeit suspendirt war, gelöst ist, fällt mit Chlorbaryum u. s. w. Nach Linck[1]) entzieht der Schwefelkohlenstoff dem nach dem Auslaugen des Pulvers mit Wasser bleibenden Gemenge von Kohle und Schwefel den Schwefel nicht vollständig, es bleibt etwa 0·1 Proc. vom Gewichte des Pulvers an Schwefel ungelöst; man muss

---

1) Ann. Chem. Pharm. 119, 53.

also den Rückstand in angegebener Weise oxydiren, um den Rückhalt an Schwefel bestimmen zu können.

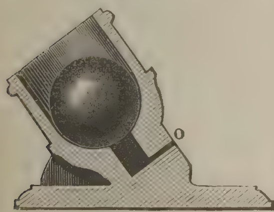
Man ersieht, dass bei der Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels durch Oxydation die Kohle verloren geht, dass man also, um deren Beschaffenheit ermitteln zu können, aus einer besonderen Menge des Pulvers den Salpeter und den Schwefel durch Lösungsmittel entfernen muss. Marchand sagt, dass für die Elementaranalyse der Kohle der Schwefel nicht davon getrennt werden dürfe, weil die Lösungsmittel für den Schwefel nicht ganz ohne Wirkung seien auf die Kohle. Die Verbrennung muss dann unter Anwendung von chromsaurem Blei ausgeführt werden.

Da die Menge des Salpeters zu den geringeren Sorten des Schiesspulvers kleiner genommen wird, als zu den besseren, weil der Salpeter der theuerste Bestandtheil des Pulvers ist, so lässt sich schon aus dem Gehalte an Salpeter ein Schluss ziehen auf die Beschaffenheit des Pulvers. Zur schnellen Ermittelung des Salpetergehaltes kann ein Aräometer construirt werden, das den Procentgehalt an Salpeter anzeigt, wenn eine gewisse Menge des Pulvers mit einer gewissen Menge Wasser ausgezogen wird. Das in Oesterreich eingeführte Aräometer ist dieser Art und gibt Resultate, welche bis auf $^1/_2$ Proc. genau sind.

Die Mörserprobe, die ballistische Probe u. s. w. Aus dem Resultate der chemischen Analyse des Schiesspulvers lässt sich mit einiger Sicherheit ein Schluss ziehen auf die Kraft des Pulvers, wenn zugleich die Beschaffenheit der Kohle und die äusseren Eigenschaften des Pulvers, nämlich die Grösse, Form, Glätte der Körner, die Maasdichtigkeit und Korndichtigkeit berücksichtigt werden. Es leuchtet aber ein, dass eine möglichst directe Prüfung des Pulvers auf seine geschosstreibende Kraft (Wurfkraft, Percussionskraft) das Sicherste und zugleich auch das Einfachste ist. Eine solche Prüfung findet nun in der That auch meistens statt, ehe das Pulver in den Handel gebracht wird, und wohl immer in den Pulverfabriken, welche für Rechnung des Staats betrieben werden, und namentlich für Militairpulver. Sie wird auch in gewissen Zeiträumen wiederholt, um zu erfahren, ob und in welchem Grade das Pulver beim Aufbewahren gelitten habe.

Es gibt verschiedene Methoden, das Pulver auf seine Wurfkraft oder Percussionskraft zu prüfen, so die Mörserprobe mittelst des Probemörsers, ferner die Stangenprobe, dann die Probe mittelst des Flintenpendels und des ballistischen Pendels, die Probe mittelst des elektroballistischen Pendels u. s. w.

Fig. 48.



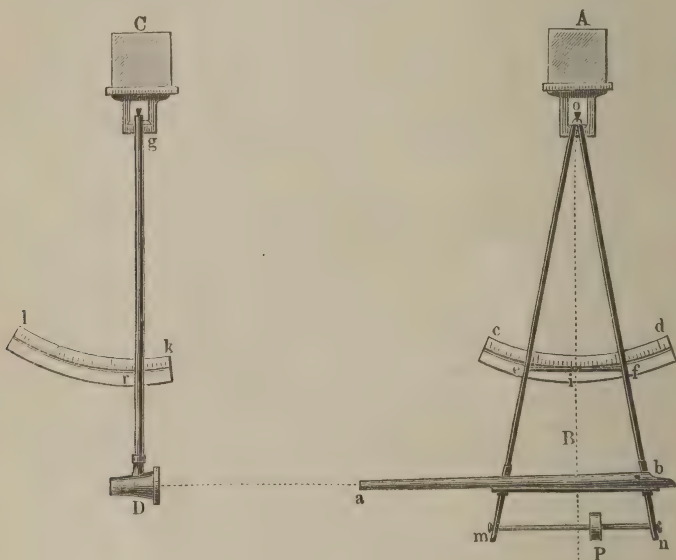
Der Probemörser, Fig. 48, ist 45^0 gegen den Horizont geneigt. Man bringt in seine Kammer mittelst eines Trichters eine gewogene Menge des zu prüfenden Pulvers und setzt eine Kugel von gewissem Gewichte darauf. Je weiter diese geworfen wird, desto kräftiger ist das Pulver. In Frankreich beträgt der innere Durchmesser des Mörsers 191·2 mm, die Pulverladung 92 g, das Gewicht der Bronzekugel von 189·5 mm Durchmesser 29·4 kg. Das Pulver muss die Kugel mindestens 220 m (700 Preuss. Fuss) weit werfen (Regnault).

Bei der Stangenprobe, welche in Oesterreich gebräuchlich ist, wird durch das Abfeuern eines kleinen, senkrecht stehenden Mörsers ein Gewicht von 5 Pfunden gehoben, das zwischen gezähnten Stangen läuft und durch einen Sperrkegel am Herunterfallen gehindert ist, sobald es den höchsten Stand erreicht hat. Der Mörser erhält eine Ladung von etwa 1·5 g Pulver. Aus der Höhe, bis zu welcher das Gewicht geworfen wird, erkennt man die Kraft des Pulvers.

Das ballistische Pendel und das Flintenpendel sind Fig. 49 *ABCD* abgebildet.

Die Flinte *ab* ruht auf einer Unterlage von Eisen auf dem eisernen Gestelle *omn*, das bei *o* auf zwei Schneiden schwingt. Der Stab *mn*,

Fig. 49.



welcher höher oder niedriger befestigt werden kann, trägt eine verschiebbare Masse Blei, *P*, um den Schwingungspunkt des zusammengesetzten Pendels, denn ein solches stellt der Apparat dar, in die Achse der Flinte und in die Verticale zu bringen, welche durch den Schwerpunkt geht. Bei *i* befindet sich ein Stift, welcher einen Läufer auf dem Gradbogen *cd* verschiebt. Dieser Läufer zeigt den Rückstoss des Pendels beim Abfeuern der Flinte, den Ausschlagwinkel, in Graden an. Es versteht sich von selbst, dass die Theilung des Gradbogens der Theilung eines Kreises entsprechen muss, dessen Radius die Länge des Pendels ist. Die richtige Länge des Pendels ergibt sich daraus, dass es die gehörige Zahl von Schwingungen macht.

Das ballistische Pendel *CD*, welches oben auf zwei Schneiden schwingt, trägt einen hohlen Conus *D* von Bronze, der mit Blei angefüllt ist und in dessen Achse der Schwingungspunkt des Pendels liegt. In das Blei dringt die Kugel der Flinte ein und ein Gradbogen, *lk*, lässt auch hier durch

die Grösse des Ausschlagwinkels die Kraft erkennen, mit welcher das Pendel durch die Kugel bewegt wird.

Das Gewicht jedes der beiden Pendel beträgt in Frankreich 25 Kilogr. Die Flinte erhält vom Militairpulver eine Ladung von 10 g, der Durchmesser der Kugel ist 16·3 mm (Gewicht 25 g?). Die aus dem Ausschlage der Pendelflinte und des ballistischen Pendels zu berechnende Anfangsgeschwindigkeit der Kugel muss 450 m (1430 Fuss) in der Secunde sein [1]). Bei der Prüfung von Jagdpulver wendet man nur 5 g Pulver an; das Pulver muss der Kugel, je nach seiner Qualität, eine Anfangsgeschwindigkeit von 330 bis 375 m (1050 bis 1200 Fuss) ertheilen.

Durch das elektro-ballistische Pendel von Martin de Brettes, hinsichtlich dessen auf Lehrbücher der Physik verwiesen werden muss, hat sich ergeben, dass eine runde Kugel von 27 g, mit einer Ladung von 10 g Pulver geschossen, eine Geschwindigkeit von 465 m (nahe 1500 Fuss) in der Secunde hat, wenn sie das Gewehr verlässt.

Die Tragweite eines Gewehres lässt sich nach dem Ausbleiben der Kugel berechnen, wenn man mit demselben senkrecht in die Höhe schiesst. Der Versuch wird auf einer mit Schnee bedeckten Eisbahn ausgeführt. Dauer des Ausbleibens 30 bis 45 Secunden (Söderström [2]).

Berechnung der Wirkung des Schiesspulvers aus den Verbrennungsproducten. — Es ist schon früher, Seite 156, angeführt worden, dass 1 g eines Schiesspulvers, welches aus 2 Mol. Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Kohlenstoff zusammengesetzt wird (74·8 — 11·8 — 13·4), wenn es beim Abbrennen 1 Aeq. Einfach-Schwefelkalium, 1 Aeq. Stickstoff und 3 Aeq. Kohlensäure gäbe ($2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2$), 330 ccm Gas liefern würde, das Gas bei 0° C. Temperatur und 760 mm Druck gemessen. Die Maassdichtigkeit dieses Pulvers zu 0·9 angenommen, betrüge dies 330 . 0·9 = 297 Vol. Gas aus 1 Vol. Pulver. Wäre nun die Temperatur bei dem Abbrennen bekannt und wüsste man, wie sich die Gase bei der hohen Temperatur und unter dem starken Drucke verhielten, so würde man im Stande sein, die Kraft, die mechanische Wirkung, des Schiesspulvers zu berechnen.

Es fehlt nicht an Versuchen, welche den Zweck hatten, das Volumen des beim Abbrennen von Schiesspulver auftretenden Gases direct zu ermitteln. Die Versuche von Gay-Lussac ergaben 450 Vol. Gas aus 1 Vol. Pulver, während ältere Versuche weniger, nämlich 230 bis 260 Vol.

---

[1]) Die Geschwindigkeit, v, berechnet sich nach folgender Formel:

$$v = \left(\frac{M}{m} + 1\right)\sqrt{4gl(1 - \cos\varphi)},$$

worin M das Gewicht des Pendels, m das Gewicht der Kugel, g der Fallraum eines schweren Körpers in der ersten Secunde (4·9 m, 15·1 Pariser Fuss, 15·627 Preuss. Fuss), l die Länge des Pendels in Metern, φ der Ausschlagwinkel ist (Uhde).

In Bezug darauf, dass die Wirkung des Pulvers der Anfangsgeschwindigkeit der Kugel entspricht, mag daran erinnert werden, dass diese Wirkung dem mechanischen Momente der Kugel entspricht, nämlich dem Producte aus der Masse (Gewicht, dividirt durch die Beschleunigung der Schwere) und Geschwindigkeit derselben. Für Kugeln von gleichem Gewichte ist die Wirkung proportional der Geschwindigkeit.

[2]) Beobachtungen über die Feuerwaffen, Dingl. pol. J. **139**, 321. Sehr interessante Abhandlung.

ergaben. Bei den späteren, unten ausführlicher betrachteten Versuchen von Bunsen und Schischkoff wurden von 1 g Pulver (nahezu 1 ccm.) nur 193 ccm Gas erhalten. Bei allen diesen Versuchen wurde das Pulver nicht unter dem starken Drucke abgebrannt, unter dem es in einer Gewehrladung oder Sprengladung abbrennt. Nun werden aber beim Abbrennen unter starkem Drucke andere Producte auftreten, weil dabei die Temperatur höher ist und weil sich die auftretenden Gase der hohen Temperatur nicht so schnell entziehen können, wie beim Abbrennen unter geringem Drucke. Auch die Menge des in einem Gewehre oder Geschütze abbrennenden Pulvers muss Einfluss auf die Natur der Verbrennungsproducte haben, weil sie Einfluss hat auf die Temperatur; je grösser nämlich die Menge des abbrennenden Pulvers, desto geringer ist verhältnissmässig die wärmeentziehende Wirkung des Gewehres oder Geschützes [1]). Von Károlyi und von Able und Noble sind in neuerer Zeit Versuche ausgeführt, welche den in einem Geschützrohre vorhandenen Bedingungen mehr entsprechen.

Man findet angegeben, dass die Temperatur beim Abbrennen des Schiesspulvers ausreiche, Gold und Kupfer zu schmelzen; sie ist aber muthmaasslich noch weit höher. Bei der so hohen Temperatur können nun vielleicht manche von den gasförmigen Verbindungen, welche wir nach dem Abbrennen des Pulvers finden, gar nicht bestehen, also auch nicht entstehen, sie bilden sich erst beim Abkühlen der Gase. Es ist z. B. möglich, dass für Kohlensäuregas ursprünglich ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Sauerstoff vorhanden ist, deren Volumen um die Hälfte grösser ist, als das daraus sich bildende Kohlensäuregas (2 Vol. CO und 1 Vol. $O = 2$ Vol. CO_2).

Fügen wir dem Vorstehenden noch hinzu, dass das physikalische Verhalten der Gase unter sehr starkem Drucke nicht genau bekannt ist, so leuchtet ein, dass nicht weniger als alle genauen Data fehlen zur Berechnung der mechanischen Wirkung des Schiesspulvers aus seiner Zusammensetzung. Dessenungeachtet sind die von Bunsen und Schischkoff [2]) in dieser Richtung angestellten Versuche und ausgeführten Berechnungen von so hohem wissenschaftlichem Interesse, dass die Resultate derselben hier nicht unerwähnt bleiben dürfen. In dem Folgenden sind die Verbrennungsproducte aus 1 g Schiesspulver von angegebener Zusammensetzung übersichtlich dargestellt.

---

[1]) Wie verschiedenartige Zersetzungsproducte das Schiesspulver beim Abbrennen geben kann, je nach den Umständen, unter denen es abbrennt, lässt sich aus der Verschiedenartigkeit der Zersetzungsproducte abnehmen, welche die Schiessbaumwolle beim Abbrennen unter verschiedenen Umständen gibt. Brennt man wiederholt freiliegende Schiessbaumwolle in einem Zimmer ab, so wird das Zimmer sehr bald von einem sauren, die Augen stark angreifenden Dunste erfüllt, ebenso wenn man mit Schiessbaumwolle blind aus einem Gewehre schiesst. Auch wenn man mit Schiessbaumwolle scharf aus einem Gewehre schiesst, reagirt nach dem Schusse die Luft des Rohres sauer. Nicht die mindeste saure Reaction ist aber wahrzunehmen, wenn man mit Lackmuspapier in das Rohr einer Kanone eingeht, aus welcher mit Schiessbaumwolle geschossen wurde.

[2]) Pogg. Ann. **102**, 321; Chem. Centr. 1858, 307; Wagner's Jahresber. 1858, 158.

1 g Pulver:
- Salpeter 0·7899
- Schwefel 0·0984
- Kohle . 0·1117
  - Kohlenstoff 0·0769
  - Wasserstoff 0·0041
  - Sauerstoff 0·0307

gab verbrannt:

	g		g	
Rückstand	0·6806	schwefelsaures Kalium	0·4227	
		kohlensaures Kalium .	0·1264	
		unterschwefligs. Kalium	0·0327	
		Schwefelkalium . . .	0·0213	
		Rhodankalium	0·0030	
		salpetersaures Kalium .	0·0372	
		Kohle	0·0073	
		Schwefel	0·0014	
		kohlensaures Ammon .	0·0286	
Gase . .	0·3138	Stickstoff	0·0998 =	79·40 ccm
		Kohlensäure	0·2012 =	101·71 „
		Kohlenoxyd.	0·0094 =	7·49 „
		Wasserstoff	0·0002 =	2·34 „
	0·9944	Schwefelwasserstoff . .	0·0018 =	1·16 „
		Sauerstoff.	0·0014 =	1·00 „
				193·10 ccm

1 g des Schiesspulvers gab also 193 ccm Gas; die Maasdichtigkeit (gravimetrische Dichtigkeit) des Pulvers war 0·964; 1 ccm Pulver würde also 186 ccm Gas geliefert haben.

Die Verbrennungswärme von 1 g des Pulvers wurde zu 619·5 Wärmeeinheiten gefunden (1 g Pulver erhitzt 619·5 g Wasser um 1° C.). Die Verbrennungswärme, dividirt durch die specifische Wärme der Verbrennungsproducte bei constantem Volumen, nämlich durch 0·1854, ergibt für die Flammentemperatur, das ist für die Temperatur beim Abbrennen des Pulvers, 3340° C., wobei natürlich angenommen wird, dass keine Wärme durch Ableitung und Strahlung verloren gehe.

Nennt man das Gewicht Pulver G_p, die Maasdichtigkeit S_p, das Gewicht des von G_p bleibenden Rückstandes G_r, die Dichtigkeit des Rückstandes bei 3340° C. S_r, das Volumen der aus G_p erhaltenen Gase, bei 0° C. und 760 mm Druck, V, die Temperatur der im verschlossenen Raume brennenden Pulverflamme t, so ergibt sich der (in Atmosphären ausgedrückte) Druck p_o, welchen das Pulver ausübt, wenn es in dem von ihm erfüllten, für Wärme undurchdringlich gedachten Raume $\frac{G_p}{S_p}$ abbrennt, aus folgender Gleichung:

$$p_o = \frac{V(1 + 0{\cdot}00366 \,.\, t)}{\frac{G_p}{S_p} - \frac{G_r}{S_r}}.$$

Durch einen besonderen Versuch wurde S_r, die Dichte des Pulverrückstandes, bei 18° C. zu 2·35, bei 2808° C. zu 1·520 gefunden, daraus für 3340° C. zu 1·5 berechnet. Substituirt man die betreffenden Werthe, so hat man

$$p_o = \frac{193{\cdot}1\,(1 + 0{\cdot}00366 \,.\, 3340)}{\frac{1{\cdot}000}{0{\cdot}964} - \frac{0{\cdot}6806}{1{\cdot}5}},$$

woraus sich p_o zu 4373·6 berechnet. Setzt man in der Formel für S_r die Zahl 2·35, die Dichte des Rückstandes bei gewöhnlicher Temperatur, und für t 18°, so ergibt sich für p_o der Werth 3414·6 Atmosphären. Es kommen daher von den berechneten 4374 Atmosphären ungefähr 1000 auf die durch Erhitzung bewirkte Ausdehnung des Pulverrückstandes.

Linck[1]) erhielt bei der Untersuchung des Württemberger Kriegspulvers nach der Methode von Bunsen und Schischkoff von 1 g 0·6415 g Rückstand, 0·3551 g = 218·33 ccm gasförmige Producte, nämlich:

Stickstoff	75·72 ccm
Kohlensäure . . .	113·86 „
Kohlenoxyd	9·45 „
Wasserstoff	3·56 „
Schwefelwasserstoff .	15·67 „
Sauerstoff	0·09 „
	218·35 ccm.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind indessen, wie oben gesagt, für die militairische Praxis nicht nutzbar, weil hier die Verbrennung unter hohem Drucke erfolgt. Unter dieser Bedingung hat Károlyi Beobachtungen mit Gewehr- und Geschützpulver angestellt. Die quantitative Zusammensetzung war:

	Für Geschützpulver		Für Gewehrpulver
Salpeter	73·78	Salpeter	77·15
Schwefel	12·80	Schwefel	8·63
Kohle: Kohlenstoff . .	10·88	Kohle: Kohlenstoff . .	11·78
Kohle: Wasserstoff .	0·38	Kohle: Wasserstoff. .	0·42
Kohle: Sauerstoff . .	1·82	Kohle: Sauerstoff . .	1·79
Kohle: Asche	0·31	Kohle: Asche . . .	0·28

Zur Untersuchung des Geschützpulvers wurden 36·8366 g verwandt. Dieselben lieferten an festem Rückstand 25·49 g und an Gasen 11·34 g. Letztere entsprechen für 0° und 760 mm Druck 7621·9 ccm. Es berechnen sich somit für 1 g Geschützpulver 0·692 g fester Rückstand und 0·307 g resp. 206·91 ccm Gase. Die 25·94 g Rückstand hatten folgende Zusammensetzung:

	g	Proc.
K_2SO_4 . . .	13·61	53·39
K_2CO_3 . . .	7·14	28·01
S	1·73	6·79
$K_2S_2O_3$ . . .	1·04	4·08
$(NH_4)_2CO_3$ . .	0·99	3·88
C	0·94	3·69
K_2S	0·04	0·16
	25·49	100·00.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 53; Chem. Centr. 1859, 218.

Die Zusammensetzung der 11·34 g Gase war:

	g	Vol.-Proc.
CO_2	6·40	42·74
N	3·60	37·58
CO	0·97	10·19
H	0·04	5·93
CH_4	0·15	2·70
SH_2	0·10	0·86
Verlust	0·08	—
	11·34	100·00.

Später haben Abel und Noble sehr werthvolle Untersuchungen über die Verbrennungsproducte des Schiesspulvers und über den Gasdruck desselben veröffentlicht [1]), wobei die Verbrennung im hermetisch verschlossenen stählernen Cylinder ausgeführt wurde. Die Zusammensetzung der von ihnen benutzten fünf Pulversorten war:

	Pebble-Pulver	Kanonen-pulver	Musketen-pulver	Büchsen-pulver	Spanisches Pulver
Salpeter	74·67	74·95	75·04	73·55	75·30
Kaliumsulfat	0·09	0·15	0·14	0·36	0·27
Kaliumchlorid . . .	—	—	—	—	0·02
Schwefel	10·07	10·27	9·93	10·02	12·42
Kohle: Kohlenstoff .	12·12	10·86	10·67	11·36	8·65
Kohle: Wasserstoff .	0·42	0·42	0·52	0·49	0·38
Kohle: Sauerstoff . .	1·45	1·99	2·66	2·57	1·68
Kohle: Asche . . .	0·23	0·25	0·24	0·17	0·63
Kohle (Summe)	14·22	13·52	14·09	14·59	11·34
Wasser	0·95	1·11	0·80	1·48	0·65

Bei jedem Versuche wurden 100 bis 750 g Pulver abgefeuert. Die Resultate der Untersuchung zeigen folgende Tabellen:

	a. Pebblepulver		b. Kanonenpulver		c. Büchsenpulver	
Druck auf den Quadratzoll in Tonnen	1·4	12·5	1·6	35·6	3·7	18·2
Procentgewicht der festen Producte	56·12	55·17	57·22	57·14	58·17	58·09
Procentwicht der Gase .	43·88	44·83	42·78	42·86	41·83	41·92

[1]) Phil. Trans. **1**, 1875, 49.

Ein Gramm Pulver lieferte die folgenden Mengen in Grammen:

Feste Producte

	a.		b.		c.	
Kaliumcarbonat	0·3115	0·3098	0·3007	0·3755	0·3434	0·2499
Kaliumthiosulfat	0·1163	0·0338	0·1166	0·0491	0·0308	0·1863
Kaliumsulfat	0·0843	0·0658	0·1171	0·0487	0·1409	0·1220
Kaliumsulfid	0·0416	0·1055	0·0230	0·0413	0·0298	—
Kaliumsulfocyanat	0·0005	0·0013	0·0000	0·0021	0·0001	0-0013
Kaliumnitrat	0·0027	0·0011	0·0032	0·0011	0·0005	0·0011
Kaliumoxyd	—	—	—	—	—	0·0173
Ammoniumsesquicarbonat	0·0009	0·0004	0·0003	0·0009	0·0009	0·0002
Kohle	—	—	0·0072	—	—	—
Schwefel	0·0034	0·0340	0·0041	0·0527	0·0333	0·0027
	0·5612	0·5517	0·5722	0·5714	0·5817	0·5808

Gasförmige Producte.

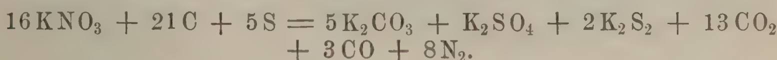
	a.		b.		c.	
Schwefelwasserstoff	0·0134	0·0084	0·0166	0·0077	0·0154	0·0081
Sauerstoff	—	—	—	—	—	0·0006
Kohlenoxyd	0·0519	0·0473	0·0303	0·0356	0·0516	0·0528
Kohlendioxyd	0·2577	0·2770	0·2597	0·2750	0·2512	0·2718
Sumpfgas	—	0·0012	0·0006	0·0015	—	0·0009
Wasserstoff	0·0007	0·0005	0·0005	0·0003	0·0010	0·0005
Stickstoff	0·1151	0·1139	0·1201	0·1085	0·1091	0·1117
	0·4388	0·4483	0·4278	0·4286	0·4183	0·4192

Bei der Verbrennung von 1 g Pulver bilden sich also ungefähr 0·57 g feste und 0·43 g gasförmige Producte. Able und Noble fanden ferner, dass wenn die gasförmigen Verbrennungsproducte den Raum, in welchem das Pulver abgefeuert wurde, vollständig ausfüllen, der Druck derselben gegen 6400 Atmosphären beträgt, dass 1 g Pulver ungefähr 705 Wärmeeinheiten entwickelt und dass die Verbrennungstemperatur ungefähr 2200° ist. Die theoretische Arbeit eines Grammes ergab sich zu ungefähr 332 000 Grammetern.

In neuester Zeit ist von Debus[1]) eine sehr wichtige Abhandlung über die Zusammensetzung und die Verbrennungsproducte des Schiess-

[1]) Ann. Chem. **212**, 315; **213**, 15.

pulvers erschienen. Danach liefert ein aus Salpeter, *reinem* Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetztes Pulver nach vollendeter Verbrennung kohlensaures Kalium, schwefelsaures Kalium, Zweifach-Schwefelkalium (K_2S_2), Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff. Der Gehalt der in Wirklichkeit in dem Pulver enthaltenen Kohle an Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt keine erhebliche Abweichung. Der Sauerstoff wird mit einem Theile des Wasserstoffs als Wasser eliminirt, der Rest des Wasserstoffs gibt zur Entstehung von Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff als unerheblichen Nebenproducten Veranlassung. Die mittlere Zusammensetzung der Pulver von *Waltham Abbey* lässt sich durch die Symbole $16KNO_3 + 21{\cdot}18C + 6{\cdot}63S$ darstellen, und ein so zusammengesetztes Pulver verbrennt nach der Gleichung:



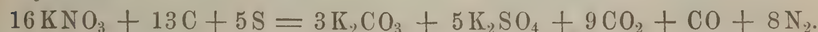
$$16KNO_3 + 21C + 5S = 5K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2K_2S_2 + 13CO_2 + 3CO + 8N_2.$$

Der Rest des Schwefels, 1·63 Atome, verbindet sich theilweise mit dem Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparats. Eine Erhöhung des Druckes während der Verbrennung scheint die Menge des Kohlenoxyds zu verringern und damit die Menge des kohlensauren Kaliums, Zweifach-Schwefelkaliums und der Kohlensäure zu vergrössern, aber die Menge des schwefelsauren Kaliums zu vermindern. Die Pulververbrennung besteht nach *Debus* in zwei verschiedenen, nach einander erfolgenden Processen. Zuerst erfolgt, während der eigentlichen Explosion des Pulvers, ein *Oxydationsprocess*, während dessen schwefelsaures Kalium, kohlensaures Kalium, Kohlensäure und Stickstoff, vielleicht auch Kohlenoxyd, nicht aber Schwefelkalium gebildet werden. Dieser Process findet selbst bei Schiesspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung nach der Gleichung statt:



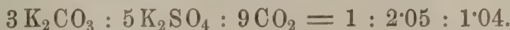
$$10KNO_3 + 8C + 3S = 2K_2CO_3 + 3K_2SO_4 + 6CO_2 + 5N_2,$$

oder bei der (wahrscheinlichen) Annahme, dass sich gleichzeitig Kohlenoxyd bildet:



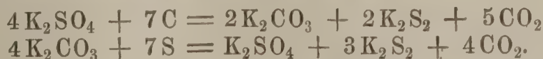
$$16KNO_3 + 13C + 5S = 3K_2CO_3 + 5K_2SO_4 + 9CO_2 + CO + 8N_2.$$

Bei der dieser Gleichung entsprechenden Verbrennung ist die Wärmeentwickelung die möglichst grösste, welche eine Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel unter der Bedingung hervorbringen kann, dass die Bildungswärmen von Kohlensäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalium in möglichst einfachem Verhältnisse zu einander stehen. Dies Verhältniss der Bildungswärmen ist:



$$3K_2CO_3 : 5K_2SO_4 : 9CO_2 = 1 : 2{\cdot}05 : 1{\cdot}04.$$

Nach diesem Oxydationsprocesse erfolgt durch die Wirkung des unverbrannten Kohlenstoffs und Schwefels des Pulvers ein *Reductionsprocess*, indem der Kohlenstoff auf das schwefelsaure Kalium, der Schwefel auf das kohlensaure Kalium einwirkt:



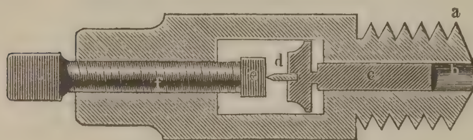
$$4K_2SO_4 + 7C = 2K_2CO_3 + 2K_2S_2 + 5CO_2$$
$$4K_2CO_3 + 7S = K_2SO_4 + 3K_2S_2 + 4CO_2.$$

Bei diesen Reactionen wird keine Wärme entwickelt, sondern verbraucht, sie verlaufen auch verhältnissmässig langsam, so dass sie in der

Praxis wohl selten zum Abschluss kommen. Sie setzen aber einen Theil des Wärmevorrathes der festen Producte K_2CO_3 und K_2SO_4 in Gasdruck um.

Zur directen Ermittelung der Spannung der Pulvergase in Geschützröhren sind von Rodmann und von Noble sehr einfache Apparate construirt worden. Der Apparat von Rodmann besteht aus einem kleinen durchbohrten Cylinder, Fig. 50 (die Bohrung etwa $^1/_8$ Zoll weit), in welchem ein Kolben (Stempel, Piston) verschiebbar ist, der vorn eine Stahlspitze trägt. Vor dieser Spitze befindet sich in dem Cylinder ein kleiner, an einer Schraube befestigter und durch diese stellbarer Kupferblock. Der Cylinder wird in ein durch die Geschützwandung gehendes Bohrloch geschraubt; bei der Explosion des Pulvers im Rohre wirken die entwickelten Gase auf den Kolben, schieben denselben vorwärts und drücken die Stahlspitze mehr oder weniger tief in das Kupfer ein. Der Kupferblock und die Stahlspitze werden dann unter einen geeigneten Hebelapparat gebracht und es wird der Druck ermittelt, welcher erforderlich ist, die Spitze bis zu derselben Tiefe in das Kupfer zu drücken.

Fig. 50.



Zuverlässigere Resultate gibt der Gasdruckmesser von Noble, der in Fig. 51 und 52 abgebildet ist. Er besteht aus einer Hohlschraube, in welcher sich die beiden Stahlstempel C und A befinden, zwischen welchen ein kupferner Cylinder B eingesetzt werden kann. Die Pulvergase wirken auf den Stempel C und bewirken eine mehr oder weniger starke Zusammenpressung des Kupfercylinders, deren Grösse andererseits durch eine Quetschmaschine festgestellt wird.

Fig. 51.

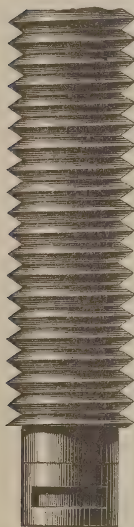
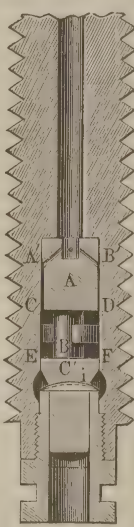


Fig. 52.



In neuester Zeit ist der Kupfercylinder durch einen solchen von Blei ersetzt worden, der nicht in sich zusammengedrückt, sondern in einen conischen Canal hineingepresst wird (de Montluisant und de Reffye). Durch die grosse Gleichförmigkeit des Widerstandes, welchen das Blei einer Formveränderung entgegensetzt, sowie durch die verhältnissmässig bedeutende Länge der ausgestanzten Bleikegel wird den durch denselben erhaltenen Resultaten ein hoher Grad von Zuverlässigkeit gegeben.

Die Versuche mit Rodmann's Apparate haben die vorauszusehende Steigerung der Spannung (des Drucks) durch Vergrösserung der Pulverladung bei gleichbleibendem Gewichte des Geschosses und durch Ver-

grösserung des Gewichts des Geschosses bei gleichbleibender Pulverladung bestätigt, und sie haben die mehr als einfach proportionale Zunahme der Spannung in Geschützen von grösserem Kaliber erwiesen, weil in diesen die Verbrennungstemperatur höher und der Verlust an Wärme durch Leitung geringer ist (S. 182). Bei constantem Gewichte des Geschosses war der Druck am Geschützboden auf den Quadratzoll 17 500 Pfund, wenn die Pulverladung 4 Pfund betrug, 24 000 Pfund bei 8 Pfund Pulver, 39 000 Pfund bei 12 Pfund Pulver. Eine Pulverladung von 5 Pfund erzeugte mit einem Geschosse von resp. 40, 60, 80 Pfund einen Druck von resp. 17 500, 35 000, 38 500 Pfund.

Der stärkste in einer Kanone beobachtete Druck war 100 000 Pfund auf den Quadratzoll; in einer zwölfzölligen Bombe mit vierzölliger Höhlung und einer Oeffnung von nur 0·1 Zoll zum Ausströmen der Gase war aber der Druck 185 000 Pfund pro Quadratzoll.

Auffallend ist die Beobachtung, dass in einem Geschützrohre der Druck, welcher begreiflich am Boden des Rohres am stärksten ist, in der Mitte des Rohres bedeutend abnimmt, dann wieder bedeutend steigt und hierauf allmälig sich wieder vermindert. In einem Rohre von 11 Zoll Kaliber betrug, bei einer Pulverladung von 12·67 Pfund und einem Gewichte des Geschosses von 186 Pfund, der Druck am Boden 86 750 Pfund, 14 Zoll vom Boden 29 500 Pfund, 42 Zoll vom Boden 2242 Pfund (?!), 56 Zoll vom Boden 28 400 Pfund, 84 Zoll vom Boden 25 000 Pfund.

Salpetrigsaures Kalium, KNO_2. — Das Salz krystallisirt in mikroskopischen, farblosen, prismatischen Krystallen, welche nach Lang[1]) der Formel $2KNO_2 + H_2O$ entsprechen, in Wasser sehr löslich, ja zerfliesslich sind, von absolutem Alkohol nicht gelöst werden. Es wird am leichtesten rein durch Wechselzersetzung von salpetrigsaurem Silber und Chlorkalium erhalten. Man verreibt die beiden Salze, zu gleichen Molecülen, mit wenig Wasser, filtrirt die entstandene Lösung vom Chlorsilber ab, verdampft sie im Vacuum und trocknet die Krystalle in einem Strome Wasserstoffgas. Auf ähnliche Weise lässt sich das Salz aus salpetrigsaurem Blei und kohlensaurem Kalium darstellen.

Wird Salpeter bei mässiger Glühhitze anhaltend geschmolzen, so geht Sauerstoffgas weg und es bleibt salpetrigsaures Kalium, aber immer gemengt mit unzersetztem Salpeter. Löst man die geschmolzene Masse in Wasser und verdampft die Lösung, so krystallisirt zuerst der Salpeter, dann das salpetrigsaure Kalium, durch anhängende Mutterlauge stark verunreinigt. Wenn man die Lösung, nachdem der Salpeter auskrystallisirt ist, mit Essigsäure neutralisirt und dann mit dem doppelten Volumen Weingeist vermischt, so scheidet sich noch Salpeter aus, und die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere eine Lösung von essigsaurem Kalium in Weingeist ist, die untere das salpetrigsaure Kalium enthält. Stellt man diese letztere unter eine Glocke über Schwefelsäure, so schiesst das Salz in undeutlichen Krystallen an (Fischer). — Stromeyer empfiehlt folgenden Weg zur Darstellung. Man schmilzt in einer eisernen Pfanne 1 Thl. Salpeter, setzt dazu 2 Thle. Blei und rührt mit einem eisernen Spatel beständig um. Schon bei dunkler Rothglühhitze verwandelt sich

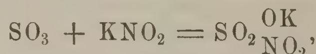
[1]) J. pr. Chem. 86, 295.

das Blei in gelbes Bleioxyd, dessen Körnchen aber noch Blei einschliessen. Man steigert dann die Temperatur, es tritt gewöhnlich eine gefahrlose Feuererscheinung ein, und das Blei wird vollständig oxydirt. Nach dem Erkalten laugt man die Masse mit Wasser aus, entfernt aus der Lauge die darin vorhandene geringe Menge von Bleioxyd durch Kohlensäure, schliesslich durch ein wenig Schwefelammonium, verdampft zur Trockne und schmilzt das rückständige Salz, um etwa entstandenes unterschwefligsaures Kalium zu zerstören.

Auch durch Reduction wässeriger Salpeterlösungen mit Zink lässt sich das Salz darstellen. Stahlschmidt[1]) setzt zu einer bei 30 bis 40^0 gesättigten Salpeterlösung $^1/_{10}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit, trägt allmälig so lange Zinkpulver unter Umschütteln und Abkühlen ein, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Weingeist gefällt wird, giesst vom Zink ab, kocht zur Verflüchtigung alles Ammoniaks, beseitigt das gefällte Zinkoxyd und leitet in die kochende Flüssigkeit Kohlensäure zur Beseitigung des Zinks und Cadmiums. Dann neutralisirt man mit verdünnter Salpetersäure, verdampft und giesst die Lösung des salpetrigsauren Kaliums von den Salpeterkrystallen ab.

Das salpetrigsaure Kalium dient zur Scheidung des Kobalts vom Nickel und braucht dazu natürlich nur in Lösung dargestellt zu werden. Mit starken Säuren übergossen gibt es rothe salpetrige Dämpfe, wodurch es sich von Salpetersäuresalzen unterscheidet (s. salpetrige Säure).

Nitrosulfosaures Kalium, $SO_2{}^{OK}_{NO_2}$. Diese Verbindung, das Salz der unter dem Namen Bleikammerkrystalle bekannten Nitrosulfosäure (2. Abth., S. 213), bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Kaliumnitrit:



$$SO_3 + KNO_2 = SO_2{}^{OK}_{NO_2},$$

oder durch Einwirkung von flüssiger schwefliger Säure auf Salpeter. Es wird von Wasser zersetzt und vermag noch Schwefelsäureanhydrid zu absorbiren (Schultz-Sellack[2]).

Orthophosphorsaures Kalium. — Das neutrale Salz, K_3PO_4, entsteht beim Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlensaurem Kalium, indem 1 Mol. Phosphorsäure 3 Mol. Kohlensäure austreibt (Mitscherlich). Löst man die Masse in Wasser, so liefert dieselbe beim Eindampfen das Salz in kleinen, sehr leicht in Wasser löslichen, aber nicht zerfliesslichen Nadeln.

Durch Erhitzen von 1 Mol. des zweifach sauren Salzes mit 2 Mol. kohlensaurem Kalium wird dieselbe Verbindung als schmelzbare, emailartige Masse erhalten.

Sättigt man, nach Berzelius, eine Lösung von Phosphorsäure mit kohlensaurem Kalium, bis die Flüssigkeit anfängt deutlich alkalisch zu reagiren, so gibt dieselbe, beim Verdampfen, unregelmässige Krystalle des Salzes K_2HPO_4, des einfach sauren phosphorsauren Kaliums. Nach Graham kann indess dies Salz nicht krystallisirt erhalten werden.

---

[1]) Pogg. Ann. **128**, 466. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **4**, 113.

Durch Erhitzen verliert es ½ Mol. Wasser und wird zu pyrophosphorsaurem Kalium, $K_4P_2O_7$, welches beim Auflösen in Wasser sich nicht verändert und erst durch Kochen mit Kalilauge in orthophosphorsaures Salz übergeführt wird.

Gibt man zu einer Lösung von kohlensaurem Kalium oder zu einer Lösung des vorigen Salzes so viel Phosphorsäure, dass die Flüssigkeit Lackmuspapier röthet, so erhält man, beim Verdampfen, wohlausgebildete viergliedrige Krystalle des Salzes KH_2PO_4, des zweifach sauren phosphorsauren Kaliums. Sie haben ein specifisches Gewicht von 2·298 bis 2·35 (Schiff), schmecken sauer und lösen sich leicht in Wasser; die Lösung röthet Lackmuspapier, aber das Papier wird beim Trocknen wieder blau. Sie halten das Wasser noch bei 200° C. zurück, verlieren es aber in höherer Temperatur, indem sie zu einem Glase von metaphosphorsaurem Kalium, KPO_3, schmelzen, das beim Erkalten undurchsichtig wird.

Pyrophosphorsaures Kalium. Die Kaliumsalze der Pyrophosphorsäure sind von Schwarzenberg[1]) untersucht worden.

Wird eine Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumhydroxyd versetzt, so dass die Flüssigkeit noch äusserst schwach sauer reagirt, und alsdann Alkohol bis zur eintretenden milchichten Trübung zugegeben, so scheidet sich nach 24 Stunden ein dicker saurer Syrup aus, ein Gemenge von einfach und zweifach phosphorsaurem Kalium. Dampft man diesen Syrup in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand, so bleibt ein Gemenge von pyrophosphorsaurem Kalium und von der unlöslichen Modification des metaphosphorsauren Kaliums zurück, aus welchem daher das erstere Salz durch Wasser ausgezogen werden kann. Die Lösung reagirt alkalisch und lässt sich kochen, ohne dass das Pyrophosphorsäuresalz in gewöhnliches Phosphorsäuresalz umgewandelt wird; wird sie hingegen mit Kali vermischt gekocht oder verdampft, so entsteht gewöhnliches Phosphorsäuresalz. Stellt man die zur Syrupsconsistenz verdampfte Lösung des Salzes über Schwefelsäure, so erstarrt sie zu einer blendend weissen, strahligen Masse von $K_4P_2O_7 + 3H_2O$, also von neutralem pyrophosphorsaurem Kalium. Von den drei Molecülen Wasser entweicht 1 Mol. schon bei 100° C., ein zweites bei 180° C.; das dann bleibende Salz, $K_4P_2O_7 + H_2O$, ist immer noch Pyrophosphorsäuresalz, indem seine Lösung in einer Lösung von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag hervorbringt. Das letzte Molecül Wasser geht bei 300° C. weg, und es bleibt dann wasserfreies Salz, welches zu einer weissen, sehr zerfliesslichen Masse schmilzt.

Löst man das neutrale Salz in Essigsäure und gibt man zu der Lösung Alkohol, so scheidet sich saures pyrophosphorsaures Kalium, $K_2H_2P_2O_7$, als ein Syrup aus, welcher, nachdem er mit Alkohol abgewaschen ist, über Schwefelsäure nach einigen Tagen fest wird. Das Salz ist weiss, zerfliesslich, seine Lösung reagirt sauer und lässt sich kochen, ohne dass gewöhnliches Phosphorsäuresalz entsteht.

Metaphosphorsaures Kalium. — Es ist bei der Metaphosphorsäure ausführlich besprochen worden, dass verschiedene Modificationen der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 134.

Metaphosphorsäuresalze existiren, entsprechend verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure. — Das lösliche, glasige, (hexa-) metaphosphorsaure Kalium kann durch Schmelzen des zweifach sauren phosphorsauren Kaliums nicht erhalten werden. Das beim Schmelzen dieses Salzes entstehende Glas wird nämlich beim Erkalten undurchsichtig und unlöslich, was beweist, dass es dann wahrscheinlich aus dem Salze der Monometaphosphorsäure, KPO_3, besteht, nicht mehr dem glasigen metaphosphorsauren Natron Graham's entspricht[1]). — Das krystallisirte (tri-) metaphosphorsaure Kalium wurde von Fleitmann und Henneberg nicht dargestellt (s. Metaphosphorsäure). — Das unlösliche (mono-) metaphosphorsaure Kalium erhielt Maddrell[2]) durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. chlorsaurem Kalium mit 1 Thl. Phosphorsäure von Syrupsconsistenz, starkes Erhitzen und Digeriren der Masse mit Wasser. Es blieb als ein weisses Pulver zurück, das in Wasser beinahe unlöslich war, von Säuren aber, selbst verdünnten, gelöst wurde. — Durch Behandeln des (di-) metaphosphorsauren Kupfers von Maddrell, mit einer Lösung von Schwefelkalium, wurde von Fleitmann eine Lösung erhalten, aus welcher Alkohol eine syrupdicke Lösung abschied, die sich nach einiger Zeit in Krystalle eines Salzes von der Formel $2KPO_3 + H_2O$ verwandelte. Fleitmann schreibt die Formel $K_2P_2O_6 + H_2O$, indem er das Salz dimetaphosphorsaures Kalium nennt. Das Salz ist leicht löslich, die Lösung reagirt neutral, schmeckt wenig salzig, etwas bitter. Durch schwache Glühhitze wird es unlöslich in Wasser, also in die unlösliche Modification umgewandelt, bei anfangender Weissglühhitze schmilzt es; das geschmolzene Salz nimmt selbst bei dem raschesten Erhitzen krystallinische Structur an und ist dann in Wasser und schwachen Säuren vollkommen unlöslich.

Unterphosphorsaures Kalium. — Das neutrale Salz, K_2PO_3, wird durch Neutralisation von reiner Unterphosphorsäure mit kohlensaurem Kalium erhalten und bildet kleine warzige Krystalle, die aber nur schwierig frei von kohlensaurem Kalium zu erhalten sind. Setzt man zu der Lösung noch die gleiche Menge der angewandten Unterphosphorsäure hinzu, so bilden sich beim Verdampfen kleine wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems von der Zusammensetzung $2KHPO_3 + H_2O$ oder

$$\begin{matrix} PO(OK)_2 \\ | \\ PO(OH)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Dies saure Salz ist in der doppelten Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur, nicht in Alkohol löslich und hinterlässt beim Erhitzen unter Verbrennen des Wasserstoffs in Wasser unlösliches metaphosphorsaures Kalium (monometaphosphorsaures Salz). (Salzer[3]).

Phosphorigsaures Kalium, K_2HPO_3. — Das Salz ist durch Neutralisation von phosphoriger Säure mit kohlensaurem Kalium und Abdampfen erhalten, nach Rose[4]) und nach Dulong ein nicht krystallisirbarer Syrup; nach Wurtz[5]) hat es, bei 280° getrocknet, obige Zusammensetzung. Ein saures Salz, $K_2HPO_3, 2H_3PO_3$, entsteht nach Wurtz beim Neutralisiren einer Lösung von phosphoriger Säure mit kohlensaurem

---

[1]) Vergl. auch Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 250. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **61**, 62. — [3]) Ann. Chem. **194**, 31. — [4]) Pogg. Ann. **9**, 28. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **58**, 69.

Kalium zur Hälfte oder besser zu $^1/_3$ und Verdunsten im Vacuum als Krystallkruste oder unregelmässige Blätter.

Unterphosphorigsaures Kalium, KH_2PO_2. — Am bequemsten wird das Salz, nach H. Rose, auf folgendem Wege erhalten. Man kocht eine weingeistige Lösung von Kalihydrat mit Phosphor. Unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas entsteht eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kalium, welche Kalihydrat im Ueberschusse enthält (siehe unterphosphorige Säure). Um das Kalihydrat zu entfernen, digerirt man die Lösung, nachdem man sie von dem ungelösten Phosphor abgegossen und, im Falle sich Salz daraus abscheiden sollte, mit Weingeist bis zur Wiederauflösung verdünnt hat, mit zweifach kohlensaurem Kalium. Das zweifach kohlensaure Kalium gibt mit dem Kalihydrat einfach kohlensaures Kalium, welches sich als concentrirte wässerige Lösung aus der weingeistigen Flüssigkeit ablagert. Man decantirt die letztere und destillirt den Weingeist ab, wobei Unterphosphorigsäuresalz als eine äusserst leicht zerfliessliche Salzmasse zurückbleibt. Auch durch Zersetzung des unterphosphorigsauren Calciums oder Baryums mit kohlensaurem Kalium wird sich das Salz erhalten lassen.

Es bildet nach Wurtz hexagonale Tafeln, die bei 100° nicht an Gewicht verlieren und nach Rammelsberg beim Glühen bei Luftabschluss freien Wasserstoff ($^2/_5$), Phosphorwasserstoff ($^3/_5$), pyro- und metaphosphorsaures Salz liefern.

Arsenigsaures Kalium. — Behandelt man arsenige Säure mit Kalilauge, die erstere im Ueberschusse lassend, so entsteht eine ölige Flüssigkeit von alkalischer Reaction, die ein saures arsenigsaures Kalium in Lösung enthält. Vermischt man die Flüssigkeit mit Weingeist, so scheiden sich nach einigen Tagen schöne Krystalle (rechtwinkelige gerade Prismen) des Salzes aus, entsprechend der Formel: $2KH(AsO_2)_2 + H_2O$ (Pasteur[1]).

Kocht man die Lösung des vorigen Salzes einige Stunden lang mit kohlensaurem Kalium, so entsteht, unter Entweichen von Kohlensäure, das neutrale Salz $KAsO_2$, das nur wenig in Alkohol löslich ist und durch diesen als syrupdicke Masse abgeschieden wird.

Vermischt man die Lösung des sauren Salzes mit Kalilauge im Ueberschusse und setzt man zu der Mischung Alkohol, so fällt das pyroarsenigsaure Kalium, $K_4As_2O_5$, nieder (Pasteur).

Eine Lösung von arsenigsaurem Kalium wird in der Medicin benutzt und als Fowler'sche Tropfen (*Liquor kali arsenicosi* oder *Solutio arsenicalis Fowleri*) bezeichnet. Dieselbe enthält in 90 Theilen 1 Thl. Arsentrioxyd und wird dargestellt, indem 1 Thl. Arsentrioxyd in Stücken mit der gleichen Menge von Kaliumcarbonat in wenig destillirtem Wasser durch Erhitzen gelöst und die klare Flüssigkeit auf 90 Theile verdünnt wird.

Verbindungen von arsenigsaurem Kalium und Jodkalium sind von Emmet und Harms[2]) dargestellt worden. Wird eine Lösung von arsenigsaurem Kalium mit soviel Essigsäure versetzt, dass sie Curcumapapier nicht mehr röthet, sodann eine Lösung von Jodkalium hinzugefügt,

---

1) Ann. Chem. Pharm. 68, 309. — 2) Ann. Chem. Pharm. 91, 371.

so entsteht ein pulveriger Niederschlag, dem nach Harms die Formel $2KJ + 3As_2O_3 + H_2O$ zukommt. Geuther schreibt dieselbe $K_2O, 2As_2O_3 + As_2O_2J_2 + H_2O$ oder einfacher $KH(AsO_2)_2 + AsOJ$. Emmet hatte früher die Verbindung für wasserfrei gehalten. Ausserdem bekam Harms noch zwei andere Verbindungen, $2KJ + 6KAsO_2 + 3H_2O$ und $2KJ, H_2O + 3As_2O_3$, von welchen die letztere mit der zuerst angeführten die gleiche Zusammensetzung besitzt und daher wohl mit dieser identisch sein wird.

Arsensaures Kalium. — Das zweifach saure Salz, KH_2AsO_4, wird erhalten, wenn man gleiche Theile arseniger Säure und Salpeter zusammenschmilzt, die Masse in Wasser löst und die Lösung verdampft. Es krystallisirt sehr leicht in Krystallen, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, wie das correspondirende Phosphorsäuresalz. Die Krystalle sind luftbeständig und schmelzen in der Rothglühhitze mit Verlust des Wassers. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier, die Röthung verschwindet aber beim Trocknen. — Das einfach saure arsensaure Kalium, K_2HAsO_4, welches entsteht, wenn zu der Auflösung des vorigen Salzes so viel Kali gesetzt wird, als es schon enthält, ist nicht krystallisirt zu erhalten, aber das auf ähnliche Weise entstehende neutrale Salz, K_3AsO_4, kann aus einer sehr concentrirten Auflösung in zerfliesslichen Nadeln gewonnen werden (Graham [1]).

Die sauren Arsensäuresalze gehen beim Erhitzen in pyro- und metaarsensaures Salz über, aber diese nehmen beim Lösen in Wasser sogleich von dem letzteren auf, so dass wieder die ursprünglichen sauren Salze entstehen.

Antimonsaures Kalium. — Schmilzt man Antimonoxyd mit Salpeter, so findet nicht eher die Bildung von antimonsaurem Kalium statt, als bis durch die Hitze aus einem Theile des Salpeters Kali entstanden ist. Schmilzt man daher das Oxyd mit einem Gemenge von Salpeter und Kalihydrat, so erfolgt die Bildung des Antimonsäuresalzes sehr leicht. — Wird ein Gemenge aus 1 Thl. gepulvertem metallischem Antimon mit 3 bis 4 Thln. trocknem Salpeter, in kleinen Antheilen, in einen glühenden Tiegel getragen, so findet eine lebhafte Reaction statt und es entsteht ebenfalls antimonsaures Kalium, weil, in Folge der Zersetzung der Salpetersäure durch das Antimon, Kali frei wird. Die verpuffte Masse enthält neben antimonsaurem Kalium salpetrigsaures Kalium und unzersetzten Salpeter. Wurde weniger Salpeter angewandt, als zur Bildung von Antimonsäre erforderlich ist, und hielt die hohe Temperatur nicht lange genug an, so findet sich in der Masse auch Antimonoxyd. — Schwefelantimon, anstatt des metallischen Antimons angewandt, gibt im Allgemeinen dasselbe Resultat, nur wird zugleich auch schwefelsaures Kalium gebildet.

Das auf diese Weise entstehende antimonsaure Kalium wird zum Theil von Wasser sogleich gelöst, ein anderer Theil ist anfangs in Wasser unlöslich, wird aber allmälig löslich, noch ein anderer Theil bleibt unlöslich. Es entsteht um so mehr von diesem letzteren Antheile, je weniger hoch die Temperatur gesteigert wurde.

Was wir Specielles über die Kaliumsalze der Antimonsäure kennen, verdanken wir vorzugsweise Fremy. Wird 1 Thl. Antimon mit 4 Thln.

[1]) Pogg. Ann. **32**, 47.

Salpeter erhitzt (verpufft), so erhält man einen weissen Körper, der zum grössten Theile neutrales, wasserfreies antimonsaures Kalium ist, $KSbO_3$, das in Wasser unlöslich erscheint. Man kann daher aus der verpufften Masse das darin vorhandene salpetrigsaure Kalium, das lösliche antimonsaure Kalium und das freie Kali durch Auslaugen mit etwas lauwarmem Wasser entfernen. Nach Fremy löst sich das in Wasser unlösliche, wasserfreie Salz in der Wärme in Kalilauge, fällt aber beim Erkalten grösstentheils wieder nieder. Aus der alkalischen Lösung scheiden lösliche Kalisalze Flocken aus.

Wird das wasserfreie, unlöslich scheinende, antimonsaure Kalium mit Wasser gekocht, so löst es sich allmälig auf, indem es sich in ein wasserhaltiges Salz verwandelt, und dieselbe Umwandlung und Lösung erfolgt auch bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser. Dampft man die erhaltene Lösung ein, so wird sie syrupdick, es scheidet sich an der Oberfläche eine dünne Haut kleiner Krystallkörner aus, und lässt man die Lösung dann erkalten, so gesteht sie zu einer weissen Krystallmasse; dampft man aber weiter ein, so bleibt eine gummiähnliche, durchsichtige, gelbliche Masse zurück. Fremy nannte dies Salz neutrales gummiartiges oder gummöses antimonsaures Kalium. Es entspricht, unter der Luftpumpe getrocknet, der Formel: $2 KSbO_3 + 5 H_2O$, oder $K_2H_2Sb_2O_7 + 4 H_2O$, oder $2 KH_2SbO_4 + 3 H_2O$, und dieselbe Zusammensetzung hat früher auch Rammelsberg[1]) für die erwähnten Krystallkörner gefunden.

Das gummiartige Salz entsteht auch beim Schmelzen des wasserfreien Salzes mit Kalihydrat; die geschmolzene Masse löst sich nämlich leicht und sogleich auf. Es findet sich ferner in dem löslichen Theile der durch Verpuffen von Antimon und Salpeter erhaltenen Masse. In dieser ist es in um so grösserer Menge enthalten, je länger das Erhitzen nach der Verpuffung fortgesetzt wurde, und hatte man die Temperatur bis zum Schmelzen gesteigert, so bleibt nur wenig unlösliches, wasserfreies Salz bei der Behandlung der Masse mit Wasser zurück. Dass auch ein Zusatz von Kali oder kohlensaurem Kalium, beim Verpuffen und Schmelzen, die Menge desselben vermehrt, versteht sich von selbst.

Dexter[2]) empfiehlt zur Darstellung eines sehr reinen Präparats, ein Gemenge aus gleichen Theilen wiederholt umkrystallisirten und getrockneten Brechweinsteins und gereinigten Salpeters in einen glühenden Tiegel einzutragen. Nachdem die Masse ganz weiss geworden ist, fügt man $1/2$ Thl. Kalihydrat in kleinen Stücken vorsichtig zu, erhält die Schmelze einige Zeit im ruhigen Flusse und giesst dann aus. — Reynoso gibt zu einer Lösung von Antimonoxyd oder Antimontrichlorid in Kalilauge so lange übermangansaures Kalium, als Entfärbung stattfindet (die Uebermangansäure wird durch das Antimonoxyd desoxydirt) und dampft die filtrirte Lösung ein.

Das gummiartige antimonsaure Kalium löst sich leicht in Wasser, besonders in erwärmtem. Die Lösung wird durch Salmiak gefällt. Natriumsalze geben in der concentrirten Lösung einen gelatinösen Niederschlag, der sehr bald körnig wird (metantimonsaures Natrium; siehe dieses). Der gelatinöse Niederschlag löst sich in Wasser, die Lösung trübt sich aber bald und setzt kleine körnige Krystalle ab. Deshalb werden verdünnte

---

1) Pogg. Ann. 52, 197. — 2) Ebend. 100, 563.

Lösungen des gummiartigen Salzes durch Natriumsalze nicht sogleich gefällt, aber allmälig scheiden sich die körnigen Krystalle aus.

Bei 160° C. verliert das gummiartige Salz von den 5 Mol. Wasser, welche es enthält, 2 Mol. und es bleibt $2 KSbO_3 + 3 H_2O$ zurück. Es ist dann in kaltem Wasser ganz unlöslich geworden, erst durch fortgesetzte Einwirkung von siedendem Wasser nimmt es die 2 Mol. Wasser wieder auf und geht in Lösung. Bei Rothglühhitze wird das Salz wasserfrei und in kaltem Wasser ganz unlöslich; siedendes Wasser verwandelt es aber mit der Zeit wieder in lösliches Salz.

Stärkere Säuren, im Ueberschusse zugesetzt, fällen aus der Lösung des gummiartigen Salzes Antimonsäurehydrat; Kohlensäure aber schlägt zweifach antimonsaures Kalium von der Formel $2 KH(SbO_3)_2 + 5 H_2O$ oder $2 KH_3 Sb_2O_7 + 3 H_2O$ daraus nieder (Berzelius). Zweifach saures Salz ist auch, nach Fremy, der geringe Rückstand, welcher bleibt, wenn man aus der durch Verpuffen von Antimon und Salpeter erhaltenen Masse das unlösliche, wasserfreie, neutrale Salz durch Kochen mit Wasser in Lösung bringt. Heffter gibt diesem Rückstande sowohl, als jenem durch Kohlensäure gefällten Salze die Formel: $4 KSbO_3 + 2 HSbO_3 + 9 H_2O$.

Wenn man Antimonsäure, oder die vorigen Salze, mit einem grossen Ueberschusse (mindestens dem dreifachen Gewichte) Aetzkali im Silbertiegel längere Zeit erhitzt, so resultirt eine Masse, die in Wasser ganz löslich ist. Bei langsamem Verdampfen dieser alkalischen Lösung erscheinen warzige Krystalle eines zerfliesslichen, durch Wasser zersetzbaren Salzes, welches Kali und Antimonsäure, entsprechend der Formel $K_4Sb_2O_7$, enthält. Fremy nannte es früher zerfliessliches antimonsaures Kalium, später neutrales metantimonsaures Kalium. Dies Salz kann nur bei Gegenwart einer sehr grossen Menge Alkali bestehen. Kocht man es längere Zeit mit Wasser und dampft die Lösung ab, so erhält man das gummige Salz und Kali ist frei. Behandelt man das Salz aber mit kaltem Wasser, so entsteht, ebenfalls unter Abscheidung von Kali, ein körniges Salz, das der Formel $2 KSbO_3 + 7 H_2O$ entspricht, und welches Fremy früher körniges antimonsaures Kalium, später saures metantimonsaures Kalium nannte, indem er die Formel schrieb: $K_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$. Von den 7 Mol. Wasser werden nämlich bei 200° C. nur 6 Mol. ausgetrieben. Das körnige Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Von dem gummigen Salze, das nur 2 Mol. Wasser weniger enthält, unterscheidet es sich dadurch, dass die Lösung desselben durch Salmiak nicht gefällt wird und dass es mit Natriumsalzen sogleich einen körnig krystallinischen Niederschlag gibt. Es hält sich in Lösung nicht lange unverändert, geht nämlich bald in das gummige Salz oder gar in das unlösliche über.

Das Salz, durch Waschen mit Wasser vollständig von anhängendem Alkali befreit, ist wichtig als Reagens auf Natriumsalze. Zur Darstellung desselben für diesen Zweck operirt man, nach Fremy, am besten auf folgende Weise. Man verpufft in einem irdenen Tiegel 1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Salpeter, wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus, kocht dann den Rückstand 2 bis 3 Stunden lang mit Wasser, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, um das unlösliche antimonsaure Kalium in lösliches gummiges Salz zu verwandeln, filtrirt die Lösung von der ge-

ringen Menge unlöslich gebliebenen zweifach sauren Salzes ab und verdampft sie, indem man während des Verdampfens einige Stückchen Aetzkali hinzufügt. Sobald einige Tropfen der Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gestehen, was von Zeit zu Zeit zu versuchen ist, wird das Abdampfen unterbrochen. Das metantimonsaure Kalium setzt sich dann in reichlicher Menge ab, man entfernt die alkalische Flüssigkeit und lässt das Salz auf Platten von verglühtem Porcellan trocknen. Ehe es als Reagens angewandt wird, muss es zur Entfernung des Alkalis wiederholt gewaschen (das heisst wohl in das körnige Salz umgewandelt) werden. Es ist besser, das Salz trocken aufzubewahren, da es sich in Lösung, wie angegeben, leicht zersetzt.

Zur qualitativen Unterscheidung von Kali und Natron kann auch die Lösung des gummösen, leichter zu bereitenden Salzes als Reagens dienen [1]). Wackenroder benutzt das Salz, welches durch Erhitzen von 5 Thln. *Antimonium diaphoreticum ablutum* (2. Abth., S. 576) mit 2 Thln. kohlensaurem Kalium entsteht und welches sich, beim Digeriren, in 50 bis 100 Thln. Wasser löst, mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes. — Otto kocht das ausgewaschene *Antimonium diaphoreticum* ohne Weiteres anhaltend mit Wasser und erhält so eine sehr zweckdienliche Lösung. Nach Rieckher erhält man eine geeignete Lösung auf die Weise, dass man *Sulfur auratum* (Goldschwefel) mit Kalilauge kocht und zu der entstehenden Lösung (von Kaliumsulfantimoniat und antimonsaurem Kalium) unter fortwährendem Kochen so lange Kupferhydroxyd gibt, bis eine filtrirte Probe in einer Lösung von essigsaurem Blei einen rein weissen Niederschlag hervorbringt, ein Beweis von vollständiger Umwandlung des Sulfantimoniats in antimonsaures Kalium.

Unerlässlich für die Prüfung auf Natron mit antimonsaurem Kalium ist die vorherige Entfernung aller alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde, da diese sämmtlich mit Antimonsäure unlösliche Salze bilden. Zu bemerken ist auch, dass kohlensaures Kalium das antimonsaure Natrium auflöst.

Wismuthsaures Kalium. — Das über die wismuthsauren Salze Bekannte ist schon 2. Abth., S. 633, zusammengestellt.

Borsaures Kalium. Das neutrale Salz, KBO_2, wird durch Zusammenschmelzen von gleichen Aequivalenten Borsäure und kohlensaurem Kalium erhalten. Wendet man die Borsäure nicht wasserfrei (verglast) an, so bläht sich die Masse beim Schmelzen so auf, dass sie über den Tiegel steigt. Das Salz reagirt alkalisch und ist in Wasser sehr löslich. Die Lösung gibt beim Verdampfen Andeutungen von Krystallisation, nimmt indess, wie auch das trockne Salz, Kohlensäure aus der Luft auf, bis ein Gemenge von tetraborsaurem Kalium und kohlensaurem Kalium entstanden ist (Berzelius).

Wird eine heisse Lösung von kohlensaurem Kalium mit Borsäure genau neutralisirt oder übersättigt, so gibt dieselbe beim Erkalten prismatische rechteckige Krystalle oder rhombische, flache, glänzende Tafeln, welche der Formel $K_2B_6O_{10}, 5H_2O$ entsprechen. Das Salz löst sich in

[1]) Fremy gibt an, dass die Lösung dieses Salzes bisweilen unlösliches antimonsaures Kalium enthalte, und dass sie dann durch verschiedene Salze, auch durch Kaliumsalze, schwach flockig gefällt werde.

kaltem Wasser wenig auf, mehr in kochendem, und reagirt völlig neutral oder leicht alkalisch (Berzelius, Laurent). Auch die Salze $K_2B_6O_{10}, 8H_2O$ und $K_2B_{10}O_{16}, 8H_2O$ sind dargestellt worden.

Gibt man zu einer mit Borsäure genau neutralisirten, heissen Lösung von kohlensaurem Kalium, Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit zuerst eine Krystallrinde des vorigen Salzes, aus der Mutterlauge dann aber sechsseitige Prismen, selten spitze Rhomboëder oder sechsseitige Doppelpyramiden des Salzes $K_2B_4O_7 + 5H_2O$ (Laurent). Das Salz reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und schmilzt unter Aufblähen. Der Wassergehalt entspricht dem des octaëdrischen Borax (siehe borsaures Natrium), aber die Krystallform beider Salze ist ganz verschieden.

Kohlensaures Kalium. — Formel: K_2CO_3. — Moleculargewicht = 138·3. — In 100: K_2O = 68·2, CO_2 = 31·8.

Wenn man Kaliumsalze organischer, stickstofffreier Säuren zum Glühen erhitzt, so werden die Säuren, wie organische Körper überhaupt, zersetzt. Das Kali der Salze bleibt aber nicht frei zurück, sondern gebunden an Kohlensäure, die bei der Zersetzung der organischen Säuren entsteht, und meistens gemengt mit Kohle, weil diese bei der Zersetzung fast immer auftritt (Verkohlung). Dies ist im Allgemeinen der Weg, welcher zu dem reinen kohlensauren Kalium führt, und durch die fragliche Zersetzung der Kaliumsalze organischer Säuren kommt auch das kohlensaure Kalium in die Pottasche, welche ein Gemenge verschiedener Kaliumsalze ist (s. S. 55 und unten, Pottasche).

Sauerkleesalz (zweifach oxalsaures Kalium, KHC_2O_4), ein Salz, das in dem Safte der Oxalisarten und Rumexarten enthalten ist und daraus dargestellt werden kann, und Weinstein (zweifach weinsaures Kalium, $KHC_4H_4O_6$), ein Salz, das in dem Traubensafte vorkommt und sich aus dem jungen Weine ablagert, sind es, welche vorzugsweise zur Darstellung des kohlensauren Kaliums dienen.

Um das Präparat im vollkommen reinen Zustande zu erhalten, müssen die genannten Salze vollkommen rein sein und muss man in Gefässen von Silber arbeiten, weil irdene Gefässe, oder Gefässe aus unedlen Metallen, das Präparat mit Kieselsäure und Erden verunreinigen oder metallhaltig machen. Das Sauerkleesalz des Handels lässt sich durch Umkrystallisiren rein erhalten. Der gereinigte Weinstein des Handels ist durch Auskochen mit gleichviel Wasser, dem $^1/_{16}$ Salzsäure zugesetzt ist, und nachheriges Auswaschen, auch wohl noch Umkrystallisiren, von dem weinsauren Calcium zu befreien, der darin vorkommt. Er findet sich jetzt auch kalkfrei im Handel. Man glüht die Salze in einem Tiegel oder einer Schale von Silber, so lange als noch brennbare Gase entweichen, laugt den Rückstand, welcher aus kohlensaurem Kalium, bei Anwendung von Weinstein gemengt mit Kohle, besteht, mit Wasser aus, dampft die Lauge, nachdem sie durch Filtriren geklärt worden, in einem silbernen Gefässe bis zur Trockne und bringt das trockne Pulver sofort in eine gut zu verstopfende Flasche.

Da die Oxalsäure jetzt billig im Handel zu haben ist, so kann man sich das zweifach oxalsaure Kalium aus dieser Säure und gereinigter Pottasche (einem unreinen kohlensauren Kalium; siehe unten) darstellen, anstatt

das Sauerkleesalz des Handels zu nehmen. Man theilt ein bestimmtes Gewicht der Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt die siedend heisse wässerige Auflösung des einen Theils mit der gereinigten Pottasche, setzt dann zu der Lauge den anderen Theil der Säure und filtrirt siedend heiss, worauf dann beim Erkalten das Salz auskrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird es von allen fremden Salzen gereinigt.

Nur zu manchen analytisch-chemischen Arbeiten ist ein auf angegebene Weise in Silbergefässen bereitetes, vollkommen reines kohlensaures Kalium erforderlich. Für die meisten Verwendungen reicht ein aus dem gereinigten Weinsteine des Handels, in irdenen oder eisernen Gefässen dargestelltes kohlensaures Kalium völlig aus. Ein solches ist unter den Namen: *Kali carbonicum purum*, *Kali carbonicum e Tartaro*, *Sal Tartari* officinell.

Nach Wackenroder stellt man sich dasselbe am besten auf folgende Weise dar. Ein hessischer Schmelztiegel, welcher innen mit einem Breie aus stark geriebenem Stärkemehl und Wasser oder aus Stärkemehl und Stärkekleister ausgestrichen ist, wird zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ mit Krystallen von gereinigtem Weinstein angefüllt, die man sorgfältig und öfters mit reinem kaltem Wasser abgeschwemmt und dann wieder getrocknet hat. Man glüht schwach, so lange noch brennbare Gase entweichen, schüttet die erkaltete Weinsteinkohle in eine Porcellanschale, oder in einen blanken eisernen Kessel, übergiesst sie mit ungefähr dem Vierfachen Wassers, digerirt eine halbe Stunde bei gelinder Wärme und filtrirt. Die rückständige Kohle kann wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt werden, aber die so erhaltenen verdünnten Auszüge sind, nach Wackenroder, reicher an Kalk und werden daher am besten für sich behandelt. Die filtrirte Lösung des kohlensauren Kaliums lässt man einige Tage in einer Porcellanschale stehen — es scheidet sich dann wohl noch kohlensaures Calcium körnig aus, das in amorphem Zustande in Lösung ging —, giesst sie dann vom entstandenen Bodensatze ab oder filtrirt und dampft sie bis zur Trockne ein. Das erhaltene weisse Salz löst man in dem Dreifachen Wassers auf, lässt die Lösung einige Tage stehen, decantirt, oder filtrirt und dampft sie abermals zur Trockne. Man erhält so ein Salz, das nur unbedeutende Spuren von Chloriden, Kalk, Magnesia und Kieselerde enthält, und das nicht allein für pharmaceutische und medicinische Anwendungen, sondern selbst für die meisten analytischen Versuche hinreichend rein ist. 3 Pfund gereinigter Weinstein geben ungefähr 1 Pfund *Kali carbonicum purum*.

Wird roher Weinstein, anstatt des gereinigten, zur Darstellung des Präparats genommen, so kommt etwas Cyankalium in dasselbe, weil der rohe Weinstein stickstoffhaltige organische Substanzen (Ferment, Hefe) enthält (siehe Cyan). Ein Theil des Cyankaliums wird bei dem Auslaugen der Weinsteinkohle und bei dem Eindampfen der Lauge zersetzt (Seite 222), aber vollständige Zersetzung findet erst statt, wenn man wiederholt das Präparat in Wasser löst und die Lösung verdampft.

Trägt man ein Gemenge aus Weinstein und Salpeter (salpetersaurem Kalium) portionsweise in einen glühenden Tiegel, so erfolgt Verpuffung, das ist lebhafte Verbrennung der Weinsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure, und es bleibt sowohl das Kali des Weinsteins, als auch das Kali des Salpeters als kohlensaures Kalium zurück. Nimmt man auf 3 Thle. Weinstein 1 Thl. Salpeter, so ist die Masse nach der Verpuffung schwarz

von unverbrannter Kohle aus dem Weinsteine, weil bei diesem Verhältnisse der Sauerstoff der Salpetersäure zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs nicht hinreicht. Die schwarze Masse wurde von den älteren Chemikern schwarzer Fluss genannt; sie enthält Cyankalium, selbst wenn gereinigter Weinstein angewandt wurde — das Cyan entsteht hier aus dem Stickstoff der Salpetersäure —, auch wohl noch brenzliche Stoffe. Nimmt man gleiche Theile Weinstein und Salpeter, so ist die verpuffte Masse weiss, da bei diesem Verhältnisse mehr Salpetersäure vorhanden ist, als zur vollständigen Verbrennung der Weinsäure erforderlich; sie wurde weisser Fluss genannt und enthält salpetrigsaures Kalium. Die Benennung „Fluss“ bezieht sich auf die Benutzung dieser Massen bei Reductionen der Metalle (Seite 30).

Es ist klar, dass bei einem gewissen Verhältnisse des Salpeters zum Weinstein weder die Bildung von Cyankalium und die vollständige Verbrennung der Weinsäure noch die Bildung von salpetrigsaurem Kalium statthaben wird, nämlich bei dem Verhältnisse, wo weder Weinstein noch Salpeter im Ueberschusse vorhanden ist. Hierauf gründet sich das Verfahren, welches verschiedene Pharmacopoeen zur Darstellung des *Kali carbonicum purum* der Apotheken geben. Man vermengt nach demselben 3 Thle. mit Salzsäure gereinigten Weinstein (s. oben S. 198) und $1^1/_2$ Thle. gereinigten Salpeter, beide völlig trocken, bringt das Gemenge in ein eisernes Gefäss, so dass die Oberfläche die Form eines Kegels erhält, und zündet es an der Spitze des Kegels mittelst einer glühenden Kohle oder eines glühenden Stabes an. Es erfolgt lebhaftes Verglimmen durch die ganze Masse hindurch und es bleibt ein lockerer, schwarzgrauer Rückstand. Man übergiesst denselben mit nicht zu vielem Wasser, lässt die Masse, unter öfterem Umrühren, einige Zeit stehen, filtrirt die Lauge ab und dampft dieselbe in einem blanken eisernen Kessel zur Trockne. Kleine Quantitäten des Gemenges verbrennen unvollständig, man muss daher mit grösseren Quantitäten arbeiten, etwa mit 3 Pfund Weinstein und $1^1/_2$ Pfund Salpeter, und es ist immer anzurathen, nach beendetem Verglimmen das Gefäss so stark zu erhitzen, dass der Boden glüht, um diejenigen Theile des Gemenges, welche sich der vollständigen Verbrennung entzogen haben sollten, zu zersetzen.

Das kohlensaure Kalium, durch Eindampfen der Lösung desselben bis zur Trockne erhalten, ist ein blendend weisses körniges Pulver. Es ist in diesem Zustande wasserfrei, hat ein specifisches Gewicht von 2·264 bei gewöhnlicher Temperatur, 2·3 bei 0⁰, 2·2 beim Schmelzpunkte, der nach Quincke[1]) bei 1200⁰ liegt, zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. 100 Thle. Wasser nehmen bei 0⁰ C. 83 Thle., bei 20⁰ C. 94 Thle., bei 135⁰ C., dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 205 Thle. davon auf (Poggiale). Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser bei

0⁰	89·4	Thle.	50⁰	121	Thle.	100⁰	156	Thle.
10	109	„	60	127	„	110	167	„
20	112	„	70	133	„	120	181	„
30	114	„	80	140	„	130	196	„
40	117	„	90	147	„	135	205·1	„

[1]) Pogg. Ann. **135**, 642.

Die Lösung reagirt stark alkalisch, besitzt einen scharfen, alkalischen Geschmack, wirkt aber nicht ätzend. Von Alkohol wird das Salz nicht gelöst; in Weingeist zerfliesst es, indem es demselben das Wasser entzieht.

Aus einer mässig concentrirten Lösung des Salzes (1·62 specifisches Gewicht) schiessen beim Erkalten Krystalle an, welche nach Giese 20 Proc. Wasser enthalten, also nach der Formel $K_2CO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind. Es ist möglich, ein Präparat, welches eine geringe Menge fremder Salze enthält, durch Krystallisation in einen reineren Theil und einen unreineren, welcher in der Mutterlauge bleibt, zu zerlegen (siehe gereinigte Pottasche). Pohl[1]) und auch Städeler[2]) fanden in einer lange Zeit gestandenen, gesättigten Pottaschenlösung zugespitzte sechsseitige Säulen, deren Wassergehalt 16 Proc. betrug, nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $2K_2CO_3 + 3H_2O$ entsprechend. Bei 100° C. getrocknet gaben sie 5·2 Proc. Wasser ab, so dass also die Verbindung $K_2CO_3 + H_2O$ zurückblieb. Als letztere Verbindung erwies sich auch ein käufliches kohlensaures Kalium, das durch Herausziehen des sich ausscheidenden festen Antheils beim Verdampfen der Lauge erhalten worden war.

Die Prüfungen, welche das reine kohlensaure Kalium bestehen muss, sind die folgenden. Es muss sich in Wasser vollständig zu einer ungefärbten Lösung auflösen (Kieselsäure, Eisenoxyd, Empyreuma). — Mit Salpetersäure neutralisirt, darf die Lösung nicht durch Chlorbaryum, salpetersaures Silber und oxalsaures Kalium getrübt werden (Schwefelsäuresalze, Chloride, Kalk). — Mit Salzsäure übersättigt und in Platin oder Silber zur Trockne verdampft, muss sich der Rückstand vollständig, ohne Kieselsäure zu hinterlassen, in Wasser auflösen. Nach Wurtz lassen sich die geringen Mengen von Kieselsäure, welche bei der Bereitung des Salzes in irdenen Tiegeln in dasselbe kommen, dadurch entfernen, dass man die Lösung unter wiederholtem Zusatz von Stücken kohlensauren Ammoniums zur Trockne verdampft. Das kieselsaure Kalium wird dadurch in kohlensaures Kalium verwandelt; beim Auflösen bleibt die Kieselsäure zurück. — Wird die Lösung mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung erwärmt, und dann mit Salzsäure angesäuert, so entsteht eine blaue Färbung oder Fällung von Berlinerblau, wenn Cyankalium vorhanden ist; auch zeigt sich dann der Geruch nach Blausäure, wenn man die Lösung mit einer Säure neutralisirt. — Wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, dann mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt und hierauf vorsichtig mit Eisenvitriollösung übergossen, so muss diese farblos bleiben, nicht dunkel werden; das Präparat enthält sonst Salpetersäure- und Salpetrigsäuresalz. Beim Neutralisiren mit Schwefelsäure zeigt sich dann auch der Geruch nach salpetrigen Dämpfen. — Ist das Salz eisenhaltig, so wird die mit Salzsäure übersättigte Lösung desselben durch Blutlaugensalz blau gefärbt, und ist es kupferhaltig, so färbt Schwefelwasserstoffwasser diese Lösung dunkel. Das *Kali carbonicum purum* der Apotheken muss sich wie ein sehr reines kohlensaures Kalium verhalten, es dürfen darin nur Spuren von Schwefelsäuresalzen, Chloriden, Kalk und Kieselsäure vorkommen.

---

[1]) Chem. Centr. 1861, 301. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 371.

Der *Liquor Kali carbonici* ist die Lösung des *Kali carbonicum purum* der Apotheken. Früher war statt desselben das *Oleum Tartari per deliquium* in Gebrauch, welches man durch Zerfliessen des Salzes an der Luft erhielt. Da bei dem Zerfliessen auch Kohlensäure aufgenommen wird, also etwas doppeltkohlensaures Kalium entsteht, so sind beide Präparate nicht völlig gleich.

Für viele pharmaceutische und fast alle technischen Benutzungen lässt sich anstatt des aus Weinstein bereiteten kohlensauren Kaliums die gereinigte Pottasche anwenden (s. unten) und stellt man aus dieser zweifach kohlensaures Kalium dar (s. dies), so kann man durch Erhitzen dieses Salzes sehr reines kohlensaures Kalium erhalten.

Saures kohlensaures Kalium, $KHCO_3$. — Moleculargewicht = 100·13. — In 100 : K_2O = 47·00, CO_2 = 44·00, H_2O = 9·00.

Wenn man das einfach kohlensaure Kalium auf flachen Gefässen längere Zeit an Orten stehen lässt, wo sich viel Kohlensäure befindet, z. B. auf dem Fussboden der Gährungslocale, über Gährbottichen oder da, wo Kohlensäuregas der Erde entströmt (in Dunsthöhlen, über Säuerlingen), so verwandelt es sich durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser in zweifach Kohlensäuresalz, das man durch Auflösen in der eben ausreichenden Menge Wassers von 60° bis 70° C. beim Erkalten krystallisirt erhält.

Schneller gewinnt man das Salz dadurch, dass man in eine concentrirte Lösung von einfach kohlensaurem Kalium (1 Salz, 1 Wasser), die sich in einer geräumigen Flasche befindet, Kohlensäuregas leitet. Das Gasleitungsrohr muss weit sein, oder man muss unten an demselben einen Trichter verkehrt befestigen, weil sonst Verstopfung erfolgt, indem sich das Salz schon während des Einströmens des Gases ausscheidet. In Folge der Bewegung der Flüssigkeit durch die Gasblasen entstehen unter diesen Umständen nur kleine Krystalle. — Stellt man die Lösung des neutralen Salzes auf flachen Tellern in einen Raum, z. B. in einen Kasten, welcher mit Kohlensäuregas erfüllt ist, oder damit gefüllt werden kann, oder gibt man die Lösung in einen geräumigen Ballon und leitet Kohlensäuregas auf die Oberfläche derselben, so bilden sich grössere Krystalle.

Ein sehr zweckmässiger Weg zur Darstellung des Salzes ist von Wöhler gezeigt worden. Man lässt zu verkohltem Weinsteine, nachdem man denselben gröblich pulverisirt und etwas angefeuchtet hat, Kohlensäuregas so lange treten, bis die in Folge der raschen Absorption durch die poröse Masse erfolgende starke Erwärmung aufhört, und übergiesst dann die Masse auf einem Trichter mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser von 60° R., wo dann aus der ablaufenden Flüssigkeit das Salz krystallisirt. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten noch Krystalle. — Liebig empfiehlt, um eine ähnliche kohlenhaltige Masse zu erhalten, einen mit wenig kaltem Wasser bereiteten Auszug von 4 Thln. Pottasche mit 1 Thl. Kartoffelstärkemehl zu mengen und zur Trockne einzudampfen, den Rückstand zu glühen und dann mit diesem wie oben zu verfahren. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass diese kohlenhaltige Massen, oder ein Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohlenpulver, in mit Kohlensäuregas erfüllten Räumen die Kohlensäure ebenfalls rascher absorbiren, als das unvermischte kohlensaure Kalium.

Die Kohlensäure zur Darstellung des Präparats entwickelt man leicht

aus Kreide, Marmor oder Magnesit und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Man gibt jene Substanzen in ein geräumiges Gasentwickelungsgefäss, übergiesst sie mit etwas Wasser, so dass das Trichterrohr abgesperrt wird, und giesst nun durch dies, nach und nach, die Säure hinzu. Das Gasentwickelungsgefäss des Apparats für die Bereitung von kohlensäurehaltigen Wässern kann dazu dienen, oder ein dreihalsiger Ballon aus Steinzeug, in dessen einer Tabulatur ein Rührstab mittelst eines Kautschukbeutels beweglich befestigt ist. Das entweichende Gas muss durch eine Waschflasche, welche Wasser oder eine Lösung von doppelt kohlensaurem Kalium oder doppelt kohlensaurem Natrium enthält, geleitet werden. — Auch durch den Gährungsprocess kann die Kohlensäure gewonnen werden. Man löst Rohzucker in lauwarmem Wasser und gibt die Lösung, nebst etwas Hefe, in eine geräumige Flasche, welche mit einem Gasleitungsrohre versehen ist. 1 Pfund Zucker liefert $^1/_2$ Pfund Kohlensäure. Das Gas wird ebenfalls gewaschen.

Wenn man 360 g kohlensaures Kalium in $^1/_2$ Liter Wasser löst, zu der Lösung 180 g gewöhnliches kohlensaures Ammonium gibt, und dieselbe gelinde erwärmt, so entweicht Ammoniak und nach dem Filtriren, Erkalten und Verdunsten krystallisirt zweifach kohlensaures Kalium aus (Duflos, Liebig).

Gibt man zu einer mässig concentrirten Lösung von neutralem kohlensaurem Kalium concentrirten Essig (verdünnte Essigsäure), nach und nach in kleinen Antheilen, in solcher Menge, dass nur die Hälfte des Kalis durch die Essigsäure neutralisirt wird, so geht die von diesem Theile des Kalis abgeschiedene Kohlensäure an die andere Hälfte des kohlensauren Kaliums und es scheidet sich oder krystallisirt doppelt kohlensaures Kalium aus. Die Flüssigkeit enthält essigsaures Kalium. Bei der Bereitung von essigsaurem Kalium kann so das Salz als Nebenproduct gewonnen werden.

Das zweifach kohlensaure Kalium krystallisirt in grossen, monoklinen Säulen, welche gewöhnlich an der Spitze zweiflächig zugeschärft sind, und welche in höherer Temperatur, zugleich mit dem Wasser, 1 Mol. Kohlensäure entlassen, so dass neutrales Salz zurückbleibt. Es ist luftbeständig und hat einen milden, nur wenig alkalischen Geschmack. 100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale bei 0^0 19·61 Thle., bei 10^0 23·23 Thle., bei 20^0 26·91 Thle., bei 30^0 30·57 Thle., bei 40^0 34·15 Thle., bei 50^0 37·92 Thle., bei 60^0 41·35 Thle., bei 70^0 45·24 Thle. des Salzes auf. Nach Redwood bedarf 1 Thl. des Salzes bei 15^0 C. $3^1/_2$ Thle. Wasser, um gelöst zu werden. Wird die Lösung auf 80^0 C. erhitzt, so entweicht Kohlensäuregas, und nach lange fortgesetztem Kochen, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, bleibt fast nur neutrales Salz darin zurück. Auch unter der Glocke der Luftpumpe und beim Verdampfen unter einer Glocke neben Schwefelsäure gibt die Lösung Kohlensäure aus. Das Salz, aus gereinigter Pottasche bereitet, kann zur Darstellung von recht reinem einfach kohlensaurem Kalium dienen.

Die kalt bereitete Auflösung des Salzes darf nicht stark alkalisch reagiren, die Lösungen von Magnesiasalzen nicht fällen, und sie muss in einer Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen, keinen ziegelrothen Niederschlag hervorbringen, sie enthält sonst neutrales Salz. Die Prüfung auf fremde Salze ist wie bei dem neutralen kohlensauren Kalium (Seite 201).

Anderthalb kohlensaures Kalium. Es ist noch nicht gewiss, ob dies Salz existirt. Man findet angegeben, dass es aus einer gemischten Lösung von 1 Aeq. zweifach und 1 Aeq. einfach kohlensaurem Kalium krystallisire. Trömmner erhielt in Otto's Laboratorium nur Krystalle von zweifach kohlensaurem Kalium aus solcher Lösung. Aus einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium, welche einige Zeit gekocht ist, soll es ebenfalls erhalten werden, aber H. Rose fand, dass beim Kochen einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium keine bestimmte Menge von Kohlensäure entweicht [1]).

Pottasche (*Cineres clavellati*). In dem Thone und mehreren anderen Mineralien, welche sich in der obersten Schicht des Erdballs, in der Ackerkrume, finden, fehlt niemals kieselsaures Kalium (Seite 54). Die Pflanzen nehmen, ausser anderen anorganischem Substanzen, das Kali aus dem Boden, auf welchem sie wachsen, sie enthalten dasselbe theils gebunden an organische Säuren, z. B. Weinsäure, Oxalsäure, theils als schwefelsaures Kalium, theils verwandelt in Chlorkalium. Beim Verbrennen der Pflanzen bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, ein Gemenge der verschiedenen anorganischen Stoffe, welcher Asche genannt wird. Die Verbindungen, welche die Asche enthält, sind nicht durchgehends dieselben, welche in den Pflanzen vorkommen; die hohe Temperatur beim Einäschern zerstört Verbindungen und erzeugt neue Verbindungen. Der Antheil der Basen, welcher in den Pflanzen an organische Säuren gebunden vorkommt, findet sich in der Asche an Kohlensäure gebunden; es entsteht z. B. aus dem weinsauren Kalium und dem oxalsauren Kalium beim Verbrennen der Pflanzen kohlensaures Kalium (siehe oben S. 198).

Die Menge der Asche ist nicht allein nach der Verschiedenheit der Pflanzen verschieden, sondern es geben auch die verschiedenen Theile einer Pflanze verschiedene Mengen von Asche. Im Allgemeinen liefern die saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheile die meiste Asche; Kräuter z. B. mehr als Sträucher, Sträucher mehr als Bäume, die Blätter und die Rinde der Bäume mehr als der Stamm. Die Menge der in dem Pflanzensafte auflöslichen Verbindungen, also namentlich die Menge der Alkalisalze, muss in den saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheilen am grössten sein.

Früher wurde fast die gesammte Pottasche aus der Asche des Holzes wie überhaupt der kalihaltigen Pflanzen hergestellt, so dass die russische Pottasche den Markt beherrschte. Jetzt sind noch andere Quellen für dieselbe eröffnet, namentlich in der Rübenmelassekohle (Schlempekohle), in dem Schafschweiss der Wollwäschereien und in dem schwefelsauren Kalium, das in Stassfurt gewonnen und nach einem dem Leblanc'schen Sodaprocess ähnlichen Verfahren in kohlensaures Kalium umgewandelt wird. Die Menge der nach diesen verschiedenen Verfahren erhaltenen Pottasche ergibt sich aus folgender Uebersicht. Es wurden alljährlich producirt an

---

[1]) Pogg. Ann. **34**, 149.

Holzasche	20 000 000 kg
(Russland, Canada, Nord-Amerika, Ungarn, Galizien)	
Rübenasche.	12 000 000 kg
(Frankreich, Belgien, Deutschland, Oesterreich)	
Schafschweissasche	1 000 000 kg
(dieselben Länder)	
Künstliche Pottasche aus schwefelsaurem Kalium . . .	15 000 000 kg
	48 000 000 kg.

Danach beträgt das aus Holzasche dargestellte Quantum Pottasche kaum noch die Hälfte der Gesammtproduction und dasselbe nimmt noch von Jahr zu Jahr ab. Sehr bedeutende Mengen von Pottasche werden, wie die obigen Zahlen zeigen, aus Rübenasche (hauptsächlich im nördlichen Frankreich) und aus Kaliumsulfat (hauptsächlich in Deutschland) dargestellt. Im Deutschen Reiche betrug nach Grüneberg[1]) vom 1. Juli 1879 bis 1. Juli 1880 die importirte Menge Pottasche 90 112 Ctr., die exportirte 119 102 Ctr.

Wir wenden uns zur näheren Besprechung der einzelnen Gewinnungsmethoden der Pottasche.

Es ist wahrscheinlich, dass in vielen Fällen die Basen, welche in den Pflanzen an organische Säuren gebunden vorkommen, nach der Beschaffenheit des Bodens, auf welchem die Pflanzen wachsen, verschieden sein können, dass z. B. die Pflanzen beim Mangel an Kali im Boden eine entsprechende Gewichtsmenge Natron, Kalk oder Magnesia aufnehmen; aber manche Pflanzen bedürfen zu ihrer Existenz eine bestimmte Base oder ein bestimmtes Salz. In den Trauben wird Weinstein erzeugt, in den Oxalisarten Sauerkleesalz; die Erzeugung dieser Salze gehört zum Leben dieser Pflanzen, und es ist, wie Liebig sagt, sonderbar, zu behaupten, dass alles Kali und alle Kaliumverbindungen, welche der Chemiker und Techniker benutzt, ihren Ursprung aus einem zufälligen und unwesentlichen Gehalte der Pflanzen an Kaliumverbindungen haben sollen. Wer je eine gute Cigarre an einer nicht stark leuchtenden Flamme angezündet hat, muss bemerkt haben, dass sich dabei niemals die gelbe, von Natron herrührende Färbung, sondern stets die violette durch Kali bedingte Färbung zeigt.

Laugt man die Asche mit Wasser aus, so finden sich in der Lauge kohlensaures und schwefelsaures Kalium und Natrium, Chlorkalium und Chlornatrium und geringe Mengen von kieselsaurem Kalium oder Natrium. Die Kaliumsalze sind im Allgemeinen in der Asche der Binnenlandpflanzen sehr überwiegend, ja viele derselben enthalten keine Natriumsalze; in der Asche der Strandpflanzen und Seepflanzen kommen gleichzeitig neben Kaliumsalzen Natriumsalze vor, und in einigen sehr vorherrschend. Der unlösliche Antheil der Asche enthält kohlensaures und phosphorsaures Calcium, Magnesia und phosphorsaures Magnesium, Kieselsäure und geringe Mengen von Eisenoxyd und Manganoxyd.

Um ein Bild von der Zusammensetzung der Asche der Binnenlandpflanzen zu geben und um zu zeigen, wie sehr verschieden das Verhältniss der Bestandtheile ist, mögen die Resultate einiger Analysen hier Platz finden.

[1]) Chem. Industr. 1880, 111.

Böttinger[1]) fand in der Buchenholzasche 21·27 Proc. in Wasser lösliche, 78·73 Proc. in Wasser unlösliche Bestandtheile. Die löslichen Bestandtheile waren:

Kohlensaures Kalium	15·40
Schwefelsaures Kalium	2·27
Kohlensaures Natrium	3·40
Chlornatrium	0·20
	21·27.

Hertwig fand in einer Buchenholzasche 27·27 Proc. lösliche, 72·23 Proc. unlösliche Bestandtheile.

Die löslichen waren:

Kohlensaures Kalium	11·72
Schwefelsaures Kalium	3·50
Kohlensaures Natrium	12·37
Chlornatrium	Spur.

Die unlöslichen:

Kohlensaures Calcium	49·54
Magnesia	7·94
Phosphorsaures Calcium	3·32
Phosphorsaures Magnesium	2·92
Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde	3·86
Kieselsäure	2·50.

In einer Tannenholzasche fand Hertwig[2]) 18·72 Proc. lösliche, 81·28 Proc. unlösliche Bestandtheile.

Die löslichen waren:

Kohlensaures Kalium	11·30
Kohlensaures Natrium	7·42.

Die unlöslichen:

Kohlensaures Calcium	50·94
Magnesia	5·60
Phosphorsaures Calcium und Magnesium	6·30
Phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde	2·75
Kieselerde	13·38.

In der Asche eines Eichenholzes fand Deninger[3]) 15·2 Proc. lösliche Salze.

Sie bestanden aus:

Kohlensaurem Kalium	7·20
Schwefelsaurem Kalium	1·70
Kohlensaurem Natrium	6·50 (?).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 407. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **46**, 97. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **44**, 443.

In einer Rebenasche fand Hruschauer 41·5 Proc. lösliche Salze. Es waren:

Kohlensaures Kalium	28·90
Schwefelsaures Kalium	3·70
Kohlensaures Natrium	8·40
Chlornatrium	0·50.

Berthier fand in den Aschen: von Eichenholz 12 Proc., von Lindenholz 10·8 Proc., von Birkenholz 16 Proc., von Erlenholz 18·8 Proc. lösliche Bestandtheile.

Die Aschen von Buchenholz, herrührend von Buchen, welche resp. auf Kalkstein, Gyps und Sandstein gewachsen waren, enthielten nach Henneberg[1]):

	Kalk	Gyps	Sandstein
Kohlensaures Kalium .	6·7	14·6	4·7
Kohlensaures Natrium .	11·0		3·2
Schwefelsaures Kalium .	4·4	3·4	23·3
Chlornatrium	0·7	Spur	5·0
Lösliche Salze . . .	22·8	18·0	36·2.
Kohlensaures Calcium .	27·4	30·9	25·1
Magnesia	17·7	12·2	12·6
Phosphorsäuresalze . .	15·6	9·7	10·9
Kieselsäure	16·9	28·7	12·4
Unlösliche Bestandtheile	77·6	81·5	61·0.

C. Bischof hat durch eine schöne Arbeit dargethan, dass der bedeutende Natriumgehalt, welchen die verschiedenen Analytiker in der Asche der Binnenlandpflanzen gefunden haben, in vielen Fällen sehr wahrscheinlich das Resultat eines mangelhaften analytischen Verfahrens ist[2]). Er fand bei der Untersuchung der Asche von Buchen und Eichen, die auf sehr verschiedenem Boden gewachsen waren, nämlich auf Trachyt, Basalt und Braunkohlengerölle, nur Kali, kein Natron. Damit stimmt auch die Zusammensetzung der Pottasche überein, welche weit grössere Mengen von Natriumsalzen enthalten müsste als sie wirklich enthält, wenn die Aschenanalysen der Chemiker richtig wären.

Ueber die Mengen von Asche, welche aus den verschiedenen Holzarten erhalten wird, finden sich äusserst abweichende Angaben. Hertwig erhielt von Buchenholz, das bei 100° C. getrocknet war, 0·384 Proc. Asche, wonach also 260 Pfund getrockneten oder ungefähr 300 Pfund lufttrocknen Holzes zu einem Pfunde Asche erforderlich wären und fast das Vierfache zu einem Pfunde löslicher Salze der Asche. Die Rinde des Holzes lieferte 6·618 Proc. Asche, also 18·8 mal so viel als das Holz, aber diese Asche

[1]) Die Analysen sind von Henneberg im Jahre 1844 im Laboratorium des Herzoglichen Collegii Carolini zur Lösung einer Preisaufgabe ausgeführt. — [2]) Es wird nämlich das Kali allein direct, das Natron aus dem Verluste bestimmt, was daher an Kali zu wenig erhalten wird, wird an Natron zu viel berechnet. Ebenso kommt für Natron in Rechnung, was sich an fremden Salzen in dem bei der Analyse erhaltenen Gemenge aus Chlorkalium und Chlornatrium findet (J. pr. Chem. 47, 193; siehe auch später bei der Scheidung der Alkalien).

enthielt nur 3 Proc. lösliche Salze. Das Tannenholz gab 0·328 Proc. Asche (a. o. a. O.). Im Allgemeinen sind die älteren Angaben über den Aschengehalt der Hölzer meistens weit höher als die neueren. Berthier gibt den Aschengehalt des Tannenholzes zu 1·24 Proc. an, und Wernek setzt den Aschengehalt der Hölzer im Mittel zu 1·5 Proc. Dass die Blätter der Bäume, so wie die Kräuter grössere Mengen von Asche geben, ist schon oben angeführt. Die Disteln liefern etwa 4 Proc., die Nesseln 10 Proc. und eine ganze Reihe von Unkräutern geben, nach Rüling, 7 bis 13 Proc. Asche[1]).

Die Pottasche des Handels besteht im Wesentlichen aus den durch Auslaugen der Asche, Eindampfen der Lauge und Calciniren des Rückstandes gewonnenen auflöslichen Salzen der Asche der Binnenlandpflanzen. Die meiste aus Aschen dargestellte Pottasche wird aus Holzasche gewonnen. Man hat zwar für die Fabrikation der Pottasche den Anbau solcher Kräuter, welche eine bedeutende Menge von Asche, und welche namentlich eine an Kaliumsalzen reiche Asche liefern, empfohlen und auch ausgeführt, aber der Boden wird dadurch in wenig Jahren unfruchtbar, nicht allein für diese Pflanzen, sondern auch für Getreide. Es können daher nachhaltig nur solche Pflanzen benutzt werden, welche dem Boden alljährlich nicht mehr Kali entziehen, als ihnen durch Verwitterung der Gesteine des Bodens zur Assimilation zugänglich gemacht wird. Dies sind die Bäume. Die Benutzung der an den Landstrassen, auf Schutt, an altem Gemäuer wildwachsenden kalireichen Pflanzen ist indess vortheilhaft.

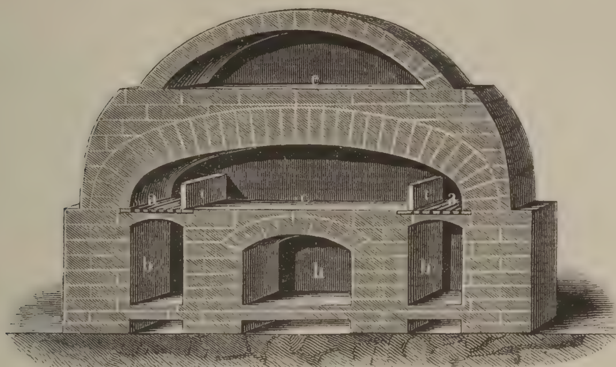
In den Gegenden, wo das Holz wenig Werth hat, so in einigen Gegenden Nordamerikas, Russlands, Oesterreichs (Ungarn, Illyrien, Galizien), verbrennt man das Holz im Walde, in Vertiefungen oder Gruben, absichtlich für die Pottaschenfabrikation, anderwärts benutzt man die Asche, welche in den Aschenräumen der Feuerungen sich ansammelt. Die Asche wird gesiebt, mit Wasser angefeuchtet, in mit einem Siebboden versehene, etwa 3 Fuss hohe und 3 bis $4^1/_2$ Fuss weite Auslaugekübel aus Tannenholz oder Fichtenholz mässig fest eingestampft und darin durch wiederholtes Aufgiessen erst von kaltem, dann von heissem Wasser ausgelaugt[2]), wobei man die verdünnte Lauge auf frisch gefüllte Kübel gibt, bis dieselbe hinreichend concentrirt ist. Die Lauge, welche von den unvollständig verkohlten Pflanzentheilen der Asche, auf die das kohlensaure Kalium lösend wirkt, eine stark braune Färbung zeigt, wird hierauf in einem eisernen Kessel eingesotten, indem man so lange aus einer Wärmepfanne Lauge nachfliessen lässt, bis sie eine dickliche Consistenz erreicht hat, wonach man sie zur Trockne bringt. Der trockne Salzrückstand, die rohe Pottasche, ist stark braun gefärbt. Um die färbenden

---

[1]) An löslichen Salzen, Kalisalzen, sehr reiche Aschen werden erhalten von den Brennnesseln (*Urtica urens* und *dioica*), von Wermuth (*Artemisia Absinthium*), von Rainfarrn (*Tanacetum vulgare*), vom Erdrauch (*Fumaria officinalis*), und diese Pflanzen wachsen deshalb sehr gut auf einem Boden, der reich ist an Kali. Vergl. auch: Hohenstein, Die Pottaschenfabrikation. Wien, Braumüller. — [2]) Wenn das Auslaugen gleich anfangs mit heissem Wasser ausgeführt wird, so kommt phosphorsaures Kalium in die Lauge, weil das phosphorsaure Calcium der Asche in höherer Temperatur durch kohlensaures Kalium zersetzt wird (Wackenroder).

Substanzen zu zerstören, wird diese rohe Pottasche schliesslich auf dem Herde eines Flammenofens calcinirt, Fig. 53 zeigt einen Calcinirofen mit zwei Feuerungen *aa*, von denen die Flamme über die Feuerbrücken *tt* auf den Herd *c* schlägt. Man bringt die rohe Pottasche in den an-

Fig. 53.



gewärmten Ofen und erhitzt sie darin unter häufigem Umrühren anfangs sehr mässig, bis das Aufschäumen, in Folge des Entweichens des Wassers, aufhört, dann gibt man stärkeres Feuer. Die Pottasche nimmt zuerst eine schwarze Farbe an, durch Verkohlung der organischen Substanzen, aber bald wird sie, bei häufigem Umharken und Zerschlagen der entstehenden Klumpen, heller und zuletzt glüht sie mit weisser oder röthlich weisser Farbe. Zeigt eine herausgenommene Probe nicht mehr kohlige, schwarze Theile, so ist die Calcination beendet[1]).

Die Pottasche aus Holzasche ist eine weisse, bläulichweisse oder röthlichweisse, krümliche Salzmasse von scharfem, laugenartigem Geschmacke. Die bläuliche Farbe rührt von etwas mangansaurem Kalium her, das beim Calciniren durch Einwirkung des Kalis auf Manganoxyd enstanden ist; die röthliche Farbe von Eisenoxyd oder Kupferoxydul. Wegen des Gehalts an kohlensaurem Kalium muss die Pottasche an trocknen Orten und in gut verschlossenen Behältern aufbewahrt werden. Kochendes Wasser darf nicht viel davon ungelöst lassen; ein geringer Rückstand, der meistens von Kieselsäure herrührt, bleibt immer. Betrügerische Beimengungen von Sand und anderen unauflöslichen Stoffen lassen sich hier erkennen.

Die wesentlichen Bestandtheile der Pottasche sind: kohlensaures Kalium, schwefelsaures Kalium und Chlorkalium. Sie enthält neben diesen stets kleinere oder grössere Mengen von kohlensaurem Natrium, einige Procente unlösliche Substanzen und Feuchtigkeit, auch fehlt unter den löslichen Salzen nie etwas kieselsaures Kalium. Wie sehr das Verhältniss der Bestandtheile verschieden sein kann, zeigen die folgenden Analysen einiger Handelssorten von Pottasche aus Holzasche:

---

[1]) Näheres über die Fabrikation findet sich in Hohenstein, Die Pottaschenfabrikation. Wien, Braumüller, und Otto, Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe. Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kohlensaures Kalium	78·0	74·1	71·4	68·0	69·9	38·6	49·0
Kohlensaures Natrium	—	3·0	2·3	5·8	3·1	4·2	
Schwefelsaures Kalium	17·0	13·5	14·4	15·3	14·1	38·8	40·5
Chlorkalium	3·0	0·9	3·6	8·1	2·1	9·1	10·0
Wasser	—	7·2	4·5	—	8·8	5·3	
Unlösliche Substanzen	0·2	1·2	2·7	2·3	2·3	3·8	

1. Kasansche Pottasche, nach Hermann; das kohlensaure Kalium war natronhaltig. 2. Pottasche von Toscana. 3. Amerikanische Pottasche. 4. Röthliche amerikanische Pottasche. 5. Russische Pottasche. 6. Pottasche aus den Vogesen. Alle diese Sorten nach den Bestimmungen von Pesier[1]). 7. Pottasche, in Helmstedt (Herzogthum Braunschweig) fabricirt, nach Limpricht. Das kohlensaure Kalium ist natronhaltig. Analysen von Rübenaschen, Schafschweiss- und künstlicher Pottasche folgen unten.

Manche amerikanische Pottasche enthält Aetzkali. Man mengt nämlich die Asche mit 10 Proc. gebranntem Kalk, der mit Wasser oder schwacher Lauge gelöscht ist, laugt aus, verdampft die Lauge und erhitzt schliesslich den Rückstand bis zum Zerstören der organischen Stoffe und Schmelzen. Der Kalk soll das schwefelsaure Kalium zersetzen, es soll eine an Kali reichere Pottasche auf diese Weise erzielt werden. Mayer fand in amerikanischer Pottasche aus Newyork bis 50 Proc. Aetzkali.

Auch aus der Rübenmelasse werden, wie wir schon gesehen, bedeutende Mengen von Pottasche dargestellt. Diese Melasse, der unkrystallisirbare Syrup der Rübenzuckerfabriken, enthält wesentlich die löslichen Salze der Zuckerrübe neben demjenigen Antheile Zucker, welcher durch diese Salze am Krystallisiren verhindert wird. Durch Gährung lässt sich in derselben der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerlegen, und aus der gegohrenen Masse kann man durch Destillation Spiritus gewinnen. Wird die nach der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit (Schlämpe, *vinasse*) eingedampft und der Rückstand calcinirt, so resultirt eine schwarze Masse, die auf Pottasche und verschiedene Salze verarbeitet werden kann.

Das Verdampfen der geklärten Schlämpe geschieht in flachen Pfannen oder hölzernen Bottichen durch Dampfröhren oder aber in terrassenförmig stehenden flachen Pfannen, unter welche oder über welche man die vom Calcinirofen abziehende Feuerluft gehen lässt. Wenn die Schlämpe Syrupsconsistenz erreicht hat (50 bis 55^{0}B.), lässt man sie auf den vertieften Herd des Calcinirofens (Flammenofens) fliessen, wo der Rest des Wassers verdampft und die organischen Stoffe verkohlen. Man steigert die Temperatur nicht so hoch, dass der Rückstand schmilzt, sondern lässt sie so, dass unter öfterem Umrühren eine lockere schwarze Masse entsteht, welche mit Wasser ausgelaugt eine farblose Lösung liefert. Hier und da bringt man die glühende Masse in Haufen, in denen sie noch mehrere Tage fortfährt zu glimmen.

Die schwarze Masse wird Schlämpekohle oder roher Pottaschenfluss (*salin brut*) genannt. Die Zusammensetzung desselben ist nach der Beschaffenheit der Melasse und nach der Art und Weise der Verarbeitung

[1]) Dingl. pol. J. **123**, 154.

derselben auf Spiritus sehr verschieden. Von in Wasser löslichen Salzen enthält sie: kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium, schwefelsaures Kalium, Chlorkalium und kleine Mengen von Chlorrubidium. Von in Wasser nicht löslichen oder schwerlöslichen Stoffen kommen darin vor: kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures Calcium, Magnesia, Eisenoxyd, erdige Stoffe, Kohle. Die Menge der löslichen Salze beträgt etwa 50 bis 70 Proc., und in diesen wechselt das Verhältniss des kohlensauren Kaliums zum kohlensauren Natrium, sowie die Menge beider zu den übrigen Salzen sehr bedeutend. Grandeau fand in französischen Fabrikaten 16 bis 21 Proc. kohlensaures Kalium, 23 bis 50 Proc. kohlensaures Natrium, 16 bis 21 Proc. Chlorkalium, 3 bis 13 Proc. schwefelsaures Kalium, 14 bis 26 Proc. Unlösliches und Wasser.

Durch methodisches Auslaugen des rohen Pottaschenflusses, wobei man die anfangs entstehenden verdünnten Laugen auf neue Mengen des Flusses gibt, und Eindampfen der Lauge zur Trockne erhält man die Melassenpottasche, ein Gemenge der löslichen Salze des Flusses und deshalb nach der Beschaffenheit des Flusses sehr verschieden zusammengesetzt, namentlich verschieden reich an kohlensaurem Kalium und Kaliumsalzen überhaupt.

Häufiger wird indess die Lauge so verarbeitet, dass eine an kohlensaurem Kalium reichere Pottasche daraus resultirt. Verschiedene Wege sind dazu empfohlen. Man dampft die Lauge bis zu 40⁰B. ein, worauf schwefelsaures Kalium und ein Theil des Chlorkaliums auskrystallisiren. Die davon getrennte Lauge gibt bei weiterem Eindampfen auf 45⁰ B. eine reichliche Krystallisation von Chlorkalium. Aus der dann auf 50⁰ B. eingedampften Lauge krystallisirt ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kalium und Natrium: $KNaCO_3 + 12 H_2O$. Die Mutterlauge, worin sich vorzüglich kohlensaures Kalium findet, liefert nach dem Eindampfen zur Trockne und Calciniren des Rückstandes die Pottasche. Wird das Doppelsalz in seinem Krystallwasser geschmolzen, so scheidet sich kohlensaures Natrium wasserfrei oder mit geringem Wassergehalte aus und es bleibt kohlensaures Kalium in Lösung; diese Lösung wird der erwähnten Mutterlauge zugesetzt[1]).

Oder man verdampft die Lauge in Pfannen, bis sich das schwefelsaure Kalium ausscheidet, welches man mit durchlöcherten Schöpfern herauszieht, bringt sie dann in conische Gefässe aus Eisenblech, in denen nach einigen Tagen das Chlorkalium auskrystallisirt, und verdampft die davon abgegossene Lauge in flachen Pfannen, wo sich anfangs noch Chlorkalium ausscheidet, da dies Salz in concentrirten Lösungen von kohlensauren Alkalien fast ganz unlöslich ist. Die von dem Salze abgezogene Lauge wird nun in einer Reihe von Pfannen verdampft; es scheidet sich in den ersteren nach und nach kohlensaures Natrium aus, so dass in die letzteren eine Lauge kommt, welche fast nur kohlensaures Kalium enthält. Der trockne Rückstand wird calcinirt.

Bei der Fabrikation der Pottasche aus Holzasche kann, wie leicht einzusehen, ebenfalls so gearbeitet werden, dass eine an kohlensaurem Kalium reichere Pottasche resultirt. Man verdampft für diesen Zweck die Aschenlauge nicht ohne Unterbrechung zur Trockne, sondern man lässt dieselbe bei einer gewissen Concentration in hölzernen Kübeln erkalten,

---

[1]) Dingl. pol. J. **123**, 143.

14*

wobei eine reichliche Ausscheidung von schwefelsaurem Kalium, auch wohl von Chlorkalium erfolgt, da diese Salze weit weniger löslich sind als das kohlensaure Kalium, und da besonders das schwefelsaure Kalium von einer concentrirten Lösung des kohlensauren Kaliums nur in sehr geringer Menge gelöst wird. Die von den Salzen abgezapfte Lauge wird nun zur Trockne gebracht und der Rückstand calcinirt.

Pottasche aus Schlämpekohle wird hauptsächlich im nördlichen Frankreich, ausserdem in Belgien, Mähren, sowie in den Provinzen Sachsen, Pommern, Brandenburg und der Rheinprovinz fabricirt. Die Gesammtproduction beläuft sich, wie schon oben angegeben, auf 12000000 kg von 80 bis 84 Proc. Nach Grüneberg ist die Zusammensestung der Rübenpottasche:

	Französische		Deutsche	
Kohlensaures Kalium [1]. . .	90·3	80·1	92·2	84·9
Kohlensaures Natrium . . .	2·5	12·6	2·4	8·2
Schwefelsaures Kalium . . .	2·8	2·5	1·4	2·8
Chlorkalium	3·4	3·4	2·9	3·5.

Die Fabrikation von Pottasche aus Schafschweiss ist neueren Datums. Maumené und Rogelet brachten die ersten Proben so dargestellter Pottasche auf die Londoner Industrie-Ausstellung von 1862. Zur Darstellung der Wollschweissasche verfährt man folgendermaassen. Die ungewaschenen Wollfliesse werden in einem Auslaugeapparate einer systematischen Erschöpfung unterworfen; die circa 31° B. starken Laugen werden zur Trockne eingedampft, wonach man den Rückstand schmilzt und in eisernen Retorten der Verkohlung unterwirft. Es entwickeln sich ammoniakalische Producte und gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche letzteren nach einer angemessenen Reinigung ein vortreffliches Leuchtmaterial bilden. Der aus den Retorten kommende kohlige Rückstand wird in Flammöfen verascht und der Rückstand wie bei der Schlämpekohle angegeben verarbeitet. Es treten dabei weniger Schwierigkeiten auf als bei letzterer, weil der Gehalt der Asche an Soda so gering ist, dass diese nicht abgeschieden zu werden braucht. Die Pottasche hat die Zusammensetzung:

Kohlensaures Kalium	72·53
Kohlensaures Natrium	4·14
Chlorkalium	6·34
Schwefelsaures Kalium	5·91
Wasser, unlösliche Substanzen .	10·08.

In einigen Fabriken wird auch die Wollschweisslauge direct in besonders construirten Flammöfen unter Mitwirkung eines Exhaustors abgedampft und calcinirt [2]).

Von grösserer Bedeutung ist die Gewinnung der Pottasche aus schwefelsaurem Kalium, namentlich seit der Entdeckung der Stassfurter Kalisalzlager. Zuerst wurde das bei der Raffination der Schlämpekohle als Nebenproduct erhaltene schwefelsaure Kalium so verarbeitet (Kuhl-

[1]) Das Kaliumhydrat ist als kohlensaures Kalium mitgerechnet. — [2]) Ber. der Entw. der chem. Ind. 1, 401.

mann 1862), in Deutschland namentlich von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Cöln, jetzt wird aus Chlorkalium und concentrirter Schwefelsäure im Sulfatofen das schwefelsaure Kalium dargestellt. Das Schmelzen des schwefelsauren Kaliums mit Kalk und Kohle wird wie bei dem Leblanc'schen Sodaprocess ausgeführt (s. daselbst); man hat namentlich eine zu hohe Temperatur zu vermeiden. Das Auslaugen, das Schmelzen, das Corbonisiren und Eindampfen der Laugen wird, wie bei Soda angegeben wird, ausgeführt. Die so erhaltene Pottasche ist sehr rein; sie enthält durchschnittlich 92 bis 93 Proc. kohlensaures Kalium, 2 bis 3 Proc. Soda, 2 Proc. Chlorkalium, sowie 1 bis 2 Proc. schwefelsaures Kalium.

Auch aus kalihaltigen Silicaten, namentlich Feldspath, hat man Pottasche zu gewinnen gesucht. Nach Meyer kann man auf folgende Weise operiren. Der gepulverte Feldspath wird mit ungefähr dem anderthalbfachen Gewichte Kalk unter Zusatz von Wasser zu einem Teige geknetet. Aus diesem formt man Tiegel oder Stücke, lässt sie langsam austrocknen, glüht und brennt sie so stark, dass vollständige Aufschliessung des Minerals stattfindet. Es entsteht ein Silicat von Thonerde und Kalk und das Kali wird frei. Die gebrannte Masse wird in einem Dampfkessel unter einem Drucke von 7 bis 8 Atmosphären mit Wasser 2 bis 4 Stunden lang gekocht. Man lässt dann die Flüssigkeit sich klären, zieht sie von dem Bodensatze ab, leitet Kohlensäuregas in dieselbe bis zur Umwandlung des ätzenden Alkalis in kohlensaures Alkali, wobei sich meistens etwas Kieselsäure ausscheidet, und verdampft sie dann zur Trockne. Da die Feldspathe neben Kali auch Natron enthalten, so hinterbleibt ein Gemenge von kohlensaurem Kalium und Natrium. Verdampft man die Lösung bis zu einem bestimmten Punkte, so krystallisirt beim Erkalten das Natriumcarbonat aus, die Mutterlauge liefert dann ein reineres kohlensaures Kalium. Beim Einkochen der Lauge in Pfannen scheidet sich ebenfalls kohlensaures Natrium aus und ist auf diese Weise zu entfernen. Der Rückstand vom Auslaugen der geglühten Masse ist anwendbar zur Bereitung von Glas und Cement.

Ward lässt den gepulverten Feldspath durch Glühen mit Kalk und Flussspath aufschliessen. Für jedes Aequivalent Thonerde und Kieselsäure des Minerals müssen 3 Aeq. Kalk als kohlensaures Calcium genommen werden. Nach dem Glühen darf keine Kohlensäure mehr vorhanden sein. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge mit Kohlensäure behandelt, von der sich dabei ausscheidenden Kieselsäure getrennt, eingedampft u. s. w.

Gereinigte Pottasche, *Cineres clavellati depurati*. Aus der gewöhnlichen Pottasche des Handels (namentlich aus der aus Holzasche gewonnenen) wird für Zwecke, wo deren Gehalt an schwefelsaurem Kalium und Chlorkalium unerwünscht oder nachtheilig ist, ein an kohlensaurem Kalium reicheres Präparat dargestellt, welches den Namen gereinigte Pottasche führt. Der gewöhnliche Weg zur Darstellung derselben ist folgender. Man übergiesst die Pottasche mit dem doppelten Gewichte kalten Wassers und lässt die Masse unter Umrühren einige Zeit stehen. Es lösen sich das kohlensaure Kalium, das Chlorkalium und das kieselsaure Kalium; ungelöst bleiben die erdigen Beimengungen der Pottasche und das schwefelsaure Kalium, auch wohl ein Theil des Chlorkaliums. Die

colirte oder filtrirte Lösung wird in einem blanken eisernen Kessel zur Trockne verdampft. Das trockne Salz wird nun nochmals mit dem gleichen Gewichte Wasser übergossen, wobei Kieselsäure zurückbleibt, und die Lösung wird, nachdem sie einige Tage gestanden hat und filtrirt worden ist, wiederum zur Trockne gebracht. Durch noch öftere Behandlung des Präparats mit kaltem Wasser kann die Reinigung noch weiter getrieben werden.

Der Umstand, dass bei dem Behandeln der Pottasche mit kaltem Wasser das schwefelsaure Kalium als ein schlammiger Bodensatz zurückbleibt, der viel Lauge aufgesogen zurückhält, ein Abspülen des Bodensatzes aber unzulässig ist, weil dadurch schwefelsaures Kalium in die Lauge kommt, lässt es räthlicher erscheinen, die Pottasche in der kleinsten erforderlichen Menge Wasser bei Siedhitze zu lösen und die siedend heisse Lösung zum Erkalten hinzustellen, wobei das schwefelsaure Kalium in grösseren festen Krystallen anschiesst, von denen sich die Lauge leicht durch Filtriren oder Coliren trennen lässt.

Die auf angegebene Weise bereitete gereinigte Pottasche enthält ausser dem kohlensauren Kalium stets noch Chlorkalium, etwas kieselsaures Kalium und auch wohl noch ein wenig schwefelsaures Kalium. Ein reineres Präparat lässt sich nach einem Verfahren gewinnen, welches zuerst von Mayer vorgeschlagen und sowohl von Gmelin als auch von Mohr empfohlen worden ist und welches sich darauf gründet, dass das kohlensaure Kalium aus einer sehr concentrirten Lösung in wasserhaltigen Krystallen anschiesst. Man dampft die Pottaschenlauge, aus welcher das schwefelsaure Kalium auskrystallisirt ist, so weit ein, dass sie trübe wird, und lässt sie erkalten, wobei sich das kohlensaure Kalium in weichen blätterigen Krystallen ausscheidet, während das Chlorkalium und das kieselsaure Kalium, weil sie in geringerer Menge vorkommen, in der Mutterlauge gelöst bleiben. Man bringt die Krystalle auf einen Trichter, lässt die Mutterlauge abtropfen und verwandelt sie, durch Erhitzen in einem kleinen eisernen Kessel oder einer Porcellanschale über gelindem Feuer, unter Umrühren in ein trocknes körniges Pulver.

Quantitative Prüfung der Pottasche. — Am häufigsten ist in der Pottasche der Gehalt an kohlensaurem Kalium zu ermitteln, oder was dasselbe, der Gehalt an dem Kali, das mit der Kohlensäure verbunden ist, weil die Pottasche am häufigsten wegen des kohlensauren Kaliums Anwendung findet und deshalb ihr Handelswerth von der Menge dieses Salzes abhängt. Die Bestimmung geschieht meistens alkalimetrisch, indem man ermittelt, wie viel Cubikcentimeter einer Normalsäure zur Neutralisation des alkalisch reagirenden Kaliumcarbonats nothwendig sind. Enthält die Pottasche Kaliumhydroxyd, wie manche amerikanische Pottaschen, so wird selbstverständlich auch dies durch die Säure neutralisirt. Es war Descroizilles, welcher zuerst die zur Neutralisation dienende Säure, anstatt dieselbe zu wägen, in einer hunderttheiligen Maassröhre anwandte und die verbrauchte Menge in Graden der Maassröhre angab. Er benutzte als alkalimetrische Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure, bereitet durch Vermischen von 100 g reiner concentrirter Schwefelsäure mit Wasser bis zu 1 l. Die hunderttheilige Maassröhre fasst 50 ccm der verdünnten

Säure, also eine Menge, welche 5 g concentrirte Schwefelsäure enthält. Zur Untersuchung wurden 5 g Pottasche genommen. Da ein Grad der Maassröhre $^1/_2$ ccm ist, so enthält jeder Grad $^1/_{100}$ des Gewichts der Pottasche an concentrirter Schwefelsäure. Werden daher bei einer alkalimetrischen Prüfung nach Descroizilles 60 Grade der Säure zur Neutralisation verbraucht, so neutralisirt die Pottasche $^{60}/_{100}$ concentrirter Schwefelsäure und man sagt dann, sie zeigt 60^0 nach Descroizilles. Die Grade nach Descroizilles sind, wie man sieht, nur empirisch, man erfährt nur, ob eine Pottasche reicher oder ärmer an kohlensaurem Kalium oder an Kali ist. Man wendet deshalb zweckmässiger eine Normalsäure an, d. h. eine solche, welche im Liter ein Aequivalent Säure, also z. B. 49 g Schwefelsäure enthält und daher auch einem Aequivalent kohlensaurem Kalium $\left(69{\cdot}13 \text{ oder } \frac{K_2CO_3}{2}\right)$ entspricht. 1 Cubikcentimeter derselben entspricht 0·06913 g kohlensaurem Kalium, 0·05613 g Kaliumhydroxyd, oder 0·04713 g Kaliumoxyd. Wendet man zur Titration 6·9 g Pottasche an, so gibt die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der Säure unmittelbar die Procente an kohlensaurem Kalium an. Da die Pottasche in ihrer Masse fast nie von gleicher Beschaffenheit ist, so mengt man, wenn es angeht, ein grösseres Quantum derselben, indem man zugleich die Stücke zerdrückt. Hierauf wägt man das Zehnfache der zur Prüfung erforderlichen Menge, also 69 g oder 47 g (wenn man die Procente K_2O wissen will) ab, löst sie in heissem Wasser, spült die Lösung in eine Flasche, welche bis an die Marke 500 ccm fasst, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke mit reinem Wasser und mischt. Auf diese Weise erhält man eine Lösung für mehrere Versuche, hat nicht nöthig zu filtriren, und das Resultat entspricht mehr der mittleren Zusammensetzung der Pottasche.

Man nimmt nun von der durch Stehenlassen geklärten Lösung mit der Pipette 50 ccm zur Prüfung, also den zehnten Theil des Inhalts der Flasche, welche 6·9 oder 4·7 g Pottasche entspricht, lässt sie in ein Kochfläschchen oder Becherglas fliessen, färbt mit Lackmustinctur (über andere Indicatoren vergl. bei Soda) blau und lässt aus der Bürette soviel Säure einfliessen, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt, also deutlich roth gefärbt ist. Darauf erwärmt man so lange, bis alle Kohlensäure völlig ausgetrieben ist, und lässt nun so lange von einer Normalalkalilauge zufliessen, bis die Flüssigkeit eben wieder blau ist. Man liest nun die verbrauchten Cubikcentimeter der Normalalkalilösung ab und zieht sie von den verbrauchten Cubikcentimetern Säure ab; der Rest zeigt die Cubikcentimeter Säure, welche zur Neutralisation der Pottasche dienten, also auch die Procente an Kaliumcarbonat oder Kali. Man muss sich erinnern, dass 1 ccm Normalalkalilösung 1 ccm Normalsäure neutralisirt, dass also zur Beseitigung der überschüssig zugesetzten Säure ebenso viele Cubikcentimeter Alkalilösung nöthig sind, als Cubikcentimeter Säure überschüssig zugesetzt waren. Eine Uebersättigung mit Normalsäure ist deshalb nothwendig, weil die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure den Uebergang der blauen Farbe der Lackmustinctur in die rothe nicht deutlich erkennen lässt.

Um, wenn man den Gehalt an Kali bestimmt hat, sogleich auch die Mengen von Kalihydrat und kohlensaurem Kalium zu wissen, hat Gay-Lussac folgende Tabelle berechnet:

Tabelle, welche die dem Kali entsprechenden Mengen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali angibt. Von Gay-Lussac.

Kali	Kalihydrat	Kohlensaures Kali	Kali	Kalihydrat	Kohlensaures Kali
1	1·19	1·47	43	51·20	63·07
2	2·38	2·93	44	52·39	64·54
3	3·58	4·40	45	53·58	66·00
4	4·76	5·87	46	54·77	67·47
5	5·95	7·33	47	55·96	68·94
6	7·14	8·80	48	57·15	70·40
7	8·33	10·27	49	58·34	71·87
8	9·52	11·73	50	59·53	73·34
9	10·72	13·20	51	60·72	74·80
10	11·91	14·67	52	61·91	76·27
11	13·10	16·13	53	63·10	77·74
12	14·29	17·60	54	64·29	79·20
13	15·48	19·07	55	65·48	80·67
14	16·67	20·53	56	66·67	82·14
15	17·86	22·00	57	67·86	83·60
16	19·05	23·47	58	69·05	85·07
17	20·24	24·93	59	70·25	86·54
18	21·43	26·40	60	71·44	88·00
19	22·62	27·87	61	72·63	89·47
20	23·81	29·33	62	73·82	90·94
21	25·00	30·80	63	75·00	92·40
22	26·19	32·27	64	76·20	93·87
23	27·38	33·73	65	77·39	95·34
24	28·57	35·20	66	78·58	96·80
25	29·76	36·67	67	79·77	98·27
26	30·96	38·13	68	80·96	99·74
27	32·15	39·60	69	82·15	—
28	33·34	41·07	70	83·34	—
29	34·53	42·53	71	84·53	—
30	35·72	44·00	72	35·72	—
31	36·91	45·49	73	86·91	—
32	38·10	46·97	74	88·10	—
33	39·29	48·40	75	89·29	—
34	40·48	49·87	76	90·49	—
35	41·67	51·34	77	91·68	—
36	42·86	52·80	78	92·87	—
37	44·05	54·27	79	94·06	—
38	45·24	55·74	80	95·25	—
39	46·43	57·20	81	96·44	—
40	47·62	58·67	82	97·63	—
41	48·81	60·14	83	98·82	—
42	50·00	61·60	84	100·01	—

In manchen amerikanischen Pottaschen kommt, wie Seite 210 gesagt ist, neben kohlensaurem Kalium auch Aetzkali vor, weil sie unter Zusatz von Kalk zu der Asche bereitet werden. Das Vorhandensein von Aetzkali wird leicht auf folgende Weise erkannt. Man übergiesst 1 Thl. der Pottasche und 3 Thle. Chlorbaryum mit kochendem Wasser, rührt tüchtig

durch, lässt absetzen und filtrirt. Reagirt das Filtrat alkalisch, so enthält die Pottasche Aetzkali. Das kohlensaure Kalium setzt sich nämlich mit dem Chlorbaryum zu unlöslichem kohlensaurem Baryum und löslichem neutral reagirendem Chlorkalium um, während das Aetzkali oder eine äquivalente Menge Aetzbaryt in Lösung bleibt.

Für die meisten Verwendungen der Pottasche hat man nicht nöthig, den Gehalt an Aetzkali genau zu bestimmen, weil es gleichgültig ist, ob die Pottasche kohlensaures Kalium oder Aetzkali enthält, und weil das letztere durch die alkalimetrische Prüfung angezeigt wird. Wie man zu operiren hat, wenn diese Bestimmung geschehen soll, ergibt sich aus dem oben Gesagten. Man ermittelt erst die Gesammtalkalität der Pottasche durch die alkalimetrische Prüfung, dann zersetzt man 4·7 g der Pottasche auf angegebene Weise mit Chlorbaryum und prüft das Filtrat alkalimetrisch.

Es mag noch hervorgehoben werden, dass man für die alkalimetrische Prüfung nicht an 6·9 oder 4·7 g gebunden ist. Man kann jede beliebige Menge Substanz nehmen, nur muss man dann den Procentgehalt an Kaliumcarbonat oder Kali berechnen. Man erinnere sich, dass 1 ccm Normalsäure 0·06913 g Kaliumcarbonat oder 0·04713 g Kali anzeigt.

Auch durch Bestimmung der Kohlensäure in der Pottasche vermittelst der kleinen bei Kohlensäure beschriebenen Apparate (2. Abth., S. 805) lässt sich der Gehalt an Kaliumcarbonat bestimmen. Wenn man 6·9 g Pottasche zu dem Versuche nimmt, so zeigen je 2 Centigramm (0·02 g) Gewichtsverlust 1 Proc. kohlensaures Kalium an. Unerlässlich für das Prüfungsverfahren ist, dass sich das zu bestimmende Kali in der Pottasche als neutrales Kohlensäuresalz vorfinde, nicht als Aetzkali und nicht als saures kohlensaures Kalium. Um den Fehler, welcher durch letzteres Salz entstehen würde, zu vermeiden, wird die Pottasche zuvor im Porcellantiegel erhitzt, wobei der Verlust als Wassergehalt berechnet werden kann. Bei etwa vorhandenem Aetzkali befeuchtet man die zweckmässig mit 3 bis 4 Thln. reinem Quarzsand gemischte Pottasche mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium und bringt in gelinder Wärme zur Trockne. In dem Rückstande ist dann alles Aetzkali in Carbonat übergeführt, in welchem die Kohlensäure wie angegeben bestimmt werden kann.

Wenn die Pottasche neben kohlensaurem Kalium auch kohlensaures Natrium enthält, so wird begreiflich durch die beschriebenen alkalimetrischen Verfahren für letzteres eine äquivalente Menge des ersteren angezeigt. Dies ist für viele Zwecke ohne Belang, für manche Verwendungen der Pottasche jedoch kommt nur der Gehalt an Kalisalzen in Betracht und ist es daher wichtig zu wissen, ob sie erhebliche und welche Mengen Natriumsalze enthält. In der meisten Pottasche kommt Natron nur in geringer Menge vor (sie färbt die Flamme des Bunsen'schen Brenners violett, nicht gelb), aber Pottasche aus Rübenmelasse kann beträchtliche Mengen davon enthalten und es ist auch die Furcht vor Verfälschungen mit Natriumverbindungen nicht unbegründet.

Eine einfache Methode[1]) zur Natriumbestimmung besteht darin, dass man eine gewogene Menge der Pottasche mit Essigsäure sättigt, die

[1]) Dingl. pol. J. 88, 57.

Flüssigkeit zur Trockne verdampft und den Salzrückstand in der Kälte mit absolutem Alkohol behandelt, von welchem nur essigsaures Kalium von Natrium gelöst werden. Die Lösung der letzteren Salze wird zur Trockne verdampft, in destillirtem Wasser gelöst und eine Auflösung von antimonsaurem Kalium hinzugefügt, wodurch antimonsaures Natrium gefällt wird, welches man auswäscht und glüht. 100 Theile desselben enthalten 15·61 Thle. Natron. Man soll auf diese Weise noch $^1/_2$ Proc. Soda nachweisen können. Genauere Resultate wird man erhalten, wenn man die essigsauren Salze unter Zusatz von Salzsäure verdampft, die Menge der gebildeten Chloride wägt und dann das darin enthaltene Chlor durch Fällen mit salpetersaurem Silber bestimmt. Es sind dann alle Daten zur Berechnung des Kaliums und Natriums gegeben, wie dies bei der quantitativen Bestimmung des Natriums (s. daselbst) angegeben ist. Eine von Gräger[1]) angegebene Methode hat vor der beschriebenen keine Vorzüge. Eine ältere Methode ist die von Pesier empfohlene. Sie gründet sich darauf, dass ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Natrium beim Behandeln mit Wasser eine Lösung von grösserem specifischem Gewichte gibt, als reines schwefelsaures Kalium, theils weil sich das schwefelsaure Natrium in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalium löst, theils weil die Löslichkeit des schwefelsauren Kaliums durch das Vorhandensein von schwefelsaurem Natrium erhöht wird. Ein Aräometer, von Pesier Natrometer genannt, ist nun so construirt, dass von demselben die Procente Natron in dem Gemenge angezeigt werden[2]).

Soll in einer Pottasche ausser dem Gehalte an kohlensaurem Kalium auch der Gehalt an Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium quantitativ ermittelt werden, so geschieht dies am bequemsten durch die Maassanalyse mittelst titrirter Lösungen von salpetersaurem Silber und Chlorbaryum (siehe bei Chlor und Schwefelsäure). Es versteht sich von selbst, dass die Lösung der Pottasche dazu durch eine passende Säure neutralisirt werden muss, für die Prüfung mit Silbersalz durch Salpetersäure, für die Prüfung mit Chlorbaryum durch Salzsäure.

Kohlenoxyd-Kalium. — Diese interessante Verbindung findet sich in der schwarzen Masse, welche bei der Darstellung von Kalium auftritt, unter Umständen Veranlassung gibt zu äusserst heftigen Explosionen und das Material ist für die Bereitung von rhodizonsaurem und krokonsaurem Kalium (Seite 60 und 64). Brodie[3]) erhielt die Verbindung durch Einwirkung von Kalium auf Kohlenoxydgas. Wird Kalium in einem Strome des reinen Gases erwärmt, so verwandelt es sich bei ungefähr 80° C. langsam in eine mattgraue krystallinische Masse (vielleicht K_2CO), welche dann, unter Freiwerden von Wärme, rasch noch mehr Kohlenoxyd aufnimmt und roth wird. 100 Kalium geben, nach Brodie, im Mittel 171·6 der Verbindung, was der Formel KCO oder $K_{10}C_{10}O_{10}$ entspricht (vergl. 2. Abth., S. 774). Die Verbindung kann unter Steinöl aufbewahrt werden, zersetzt sich mit Wasser unter äusserst heftiger Explosion und detonirt sogar bisweilen trocken von selbst. Mit Alkohol übergossen, geht unter starker

---

[1]) J. pr. Chem. 97, 496. — [2]) Ausführliche Beschreibung des Natrometers vorige Auflage dieses Buches, 2. Abth., S. 159 ff. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 113, 357.

Erhitzung, aber ohne Entwickelung von Gas, Kali in Lösung und es bleibt ein rothes Pulver, welches rhodizonsaures Kalium ist und sich leicht in krokonsaures Kalium verwandelt [1]). — Nach Lerch ist das direct dargestellte Kohlenoxydkalium ein schwarzes Pulver, gleich dem bei der Kaliumbereitung erhaltenen. Es zieht in feuchter Luft begierig Wasser an, unter Erhitzung, die sich bis zur Entzündung steigern kann, zerfliesst theilweise, wird roth, später gelb. In Wasser gebracht, bei Ausschluss der Luft, veranlasst es Gasentwickelung. Je nach der Dauer der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit werden daraus Salze verschiedener Säuren erhalten [2]). Bei Luftabschluss mit Salzsäure zersetzt entsteht nach Lerch eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure, die Trihydrocarboxylsäure, $H_{10}C_{10}O_{10}$, welche in Wasser leichter löslich ist als in Alkohol, sauer reagirt und mit Basen farblose Salze bildet, die sich an der Luft schwarz oder roth färben. Durch den oxydirenden Einfluss der Luft wird diese Säure in die Dihydrocarboxylsäure, $H_8C_{10}O_{10}$, übergeführt, welche auch aus dem der Luft ausgesetzten Kohlenoxydkalium durch Salzsäure erhalten wird. Sie bildet schwarze, metallglänzende, monokline, luftbeständige Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Nascirender Wasserstoff führt die Säure wieder in die Trihydrocarboxylsäure über, oxydirende Substanzen, wie Salpetersäure, in Oxycarboxylsäure, $H_{26}C_{10}O_{23}$, welche farblose rhombische Prismen bildet. Durch längeres Einwirken von Luft auf Kohlenoxydkalium entsteht die Hydrocarboxylsäure, $H_6C_{10}O_{10}$, welche der Masse durch Alkohol und etwas Säure entzogen werden kann. Sie bildet braune Nadeln und zerfällt mit Wasser in Dihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure, $C_5H_4O_6$. Das an der Luft roth gewordene Kohlenoxydkalium enthält die Kaliumsalze $K_4C_{10}O_{10}$ und $H_3KC_{10}O_{10}$ der Carboxylsäure, $H_4C_{10}O_{10} = C_6O_2(CO.OH)_4$, welche im freien Zustande nicht bekannt ist. Durch Zersetzung carboxylsaurer Salze durch Säuren entsteht unter Wasseraufnahme Rhodizonsäure, bei Gegenwart von freiem Alkali und von Sauerstoff Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, resp. deren Salze. Das Endproduct der Oxydation des Kohlenoxydkaliums an der Luft ist oxalsaures Salz.

Cyankalium. — Formel: KCy oder KCN. — Moleculargewicht = 65·13. — In 100: Kalium 60·08, Cyan 39·92.

Cyankalium entsteht, wie bei dem Cyan angeführt wurde, wenn über ein weissglühendes inniges Gemenge aus kohlensaurem Kalium und Kohle Stickgas (sauerstofffreie Luft) geleitet wird, oder wenn stickstoffhaltige Kohle (Kohle aus Horn, Fleisch, Blut u. s. w.) mit kohlensaurem Kalium geschmolzen wird. Das auf diese Weise gebildete Cyankalium wird indess niemals durch Auslaugen, Eindampfen u. s. w. gewonnen, theils weil sich das Salz in Lösung sehr leicht zersetzt, theils weil es, wegen seiner Leichtlöslichkeit nur schwierig krystallisirt und deshalb von den fremden Salzen der Lauge durch Krystallisation nicht getrennt werden kann. Man stellt sich durch Behandeln der Cyankaliumlauge mit gewissen Eisenverbindungen zuerst das beständige und äusserst leicht krystallisirende, deshalb sehr leicht rein zu erhaltende Ferrocyankalium, das sogenannte

---

[1]) Siehe Will, Ann. Chem. Pharm. **118**, 177 u. 187. — [2]) Lerch, Wien. Akad. Ber. **45**, 721; Ann. Chem. Pharm. **124**, 20.

gelbe Blutlaugensalz, dar, welches den Ausgangspunkt, wie zu allen anderen Cyanverbindungen, so auch zum Cyankalium abgibt.

Wenn man Blutlaugensalz, $K_4FeCy_6 + 3H_2O$, durch Erhitzen auf einer Platte im gepulverten Zustande vollständig entwässert und dann in einem eisernen Tiegel oder Topfe bei Rothglühhitze schmilzt — ein irdener Tiegel saugt viel von der Schmelze ein und bringt kieselsaures Kalium in dieselbe —, so wird das Eisencyanür ($K_4FeCy_6 = 4KCy + FeCy_2$) des Salzes zersetzt in Kohleneisen und in Stickgas. Die Zersetzung ist beendet, sobald eine, an einer eingetauchten irdenen Pfeife oder einem Spatel haftende Probe, beim Erkalten nicht zu einer braunen, sondern zu einer weissen Masse erstarrt. Man kann dann das flüssige Cyankalium, bei einiger Vorsicht, zum Theil von dem Kohleneisen abgiessen, nachdem sich dies soviel als möglich zu Boden gesenkt hat. Der Antheil des Products, welcher in dem Tiegel zurückgehalten wird, lässt sich mit Weingeist von 60 Proc. bei Siedhitze ausziehen, worauf dann beim Erkalten des Auszuges Krystalle entstehen, die mit Weingeist abgewaschen, zwischen Papier gepresst und schnell getrocknet werden müssen. Will man Wasser zum Ausziehen dieses Antheils anwenden, so muss man möglichst schnell und bei niederer Temperatur operiren, weil die wässerige Lösung des Cyankaliums Eisen auflöst und dann regenerirtes Blutlaugensalz enthält. Der concentrirte wässerige Auszug ist entweder im Vacuum neben Schwefelsäure abzudampfen, oder es ist daraus durch Weingeist das Salz zu fällen.

Man erkennt, dass bei diesem Verfahren der Bereitung des Cyankaliums der an das Eisen gebundene Theil des Cyans im Blutlaugensalze verloren gegeben wird. Um auch diesen noch nutzbar zu verwenden, haben Fr. und E. Rodgers und Liebig einen Zusatz von kohlensaurem Kalium zu dem Blutlaugensalze empfohlen. Man schmilzt, auf angegebene Weise, ein inniges Gemenge von 8 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 3 Thln. trocknem und reinem kohlensaurem Kalium in einem bedeckten eisernen Gefässe. Das kohlensaure Kalium zerlegt das Eisencyanür, es entstehen zuerst Cyankalium und kohlensaures Eisenoxydul, $FeCy_2 + K_2CO_3 = 2KCy + FeCO_3$. Das auf diese Weise entstandene Cyankalium mengt sich dem übrigen Cyankalium des Blutlaugensalzes bei, das kohlensaure Eisenoxydul wird sogleich, wie beim Erhitzen für sich, zersetzt in Kohlensäure und Koohlenxyd, welche entweichen, und in Eisenoxydul. Aber das Eisenoxydul gibt, wie die Erzmetalloxyde überhaupt, in hoher Temperatur seinen Sauerstoff an Cyankalium ab, es entsteht cyansaures Kalium und Eisen wird metallisch abgeschieden. Das Endresultat des Processes ist daher ein geschmolzenes Gemenge aus Cyankalium und cyansaurem Kalium und metallisches Eisen, welches als schwammige Masse am Boden des Schmelzgefässes lagert:



$$K_4FeCy_6 + K_2CO_3 = 5KCy + KCyO + Fe + CO_2.$$

Da der Gehalt an Cyansäuresalz für viele Anwendungen des Cyankaliums ohne Nachtheil ist, so pflegt dieser Weg zur Darstellung desselben sehr gewöhnlich eingeschlagen zu werden. Man unterbricht das Schmelzen, wenn die Masse schwach rothglühend und klar geworden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten völlig weiss erscheint. Nimmt man dann das Gefäss aus dem Feuer, so hört, nach gelinder Abkühlung, die Gasentwickelung auf, und das ausgeschiedene Eisen setzt sich, besonders

nach sanftem Aufstossen des Gefässes, bald ab, so dass das meiste Salz von dem Eisen abgegossen werden kann. Um es ganz frei von Eisen zu haben, giesst man es am besten durch einen fein durchlöcherten, stark erhitzten Eisenlöffel in ein mehr hohes als flaches Gefäss aus Eisen, Porcellan oder Silber, mit glatten Wänden, und stellt dies etwas warm, so dass es langsam erkaltet. Man kann dann später den unteren eisenhaltigen Theil der Masse von dem eisenfreien mit einem scharfen Instrumente abschlagen. Das im Tiegel zurückbleibende und dem Eisen anhängende Salz ist wie oben angegeben zu gewinnen, oder man zieht es mit Wasser aus und digerirt die Lauge mit Schwefeleisen, wodurch Blutlaugensalz gebildet wird, das durch Krystallisation erhalten werden kann, während in der Mutterlauge Schwefelkalium bleibt (Liebig[1]), Clemm[2]).

Wenn man dem Gemenge aus 8 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 3 Thln. kohlensaurem Kalium 1 Thl. feines Kohlenpulver zusetzt, wie es von Wöhler empfohlen worden, so ist die geschmolzene Masse, aus leicht zu erkennenden Gründen, frei von cyansaurem Kalium, aber sie ist nicht weiss, nicht frei von Kohle zu erhalten. Wöhler hatte diese Masse zur Darstellung der Blausäure vorgeschlagen. Man könnte daraus wohl durch heissen 60procentigen Weingeist das Cyankalium ausziehen und rein gewinnen. Ein cyanatfreies, aber cyannatriumhaltiges Präparat lässt sich nach Erlenmeyer[3]) durch Zusammenschmelzen von entwässertem Blutlaugensalz mit 2 Atomen Natrium erhalten:



$$K_4FeCy_6 + 2\,Na = 4\,KCy + 2\,NaCy + Fe.$$

Wiggers[4]) lässt, zur Darstellung eines völlig reinen Präparats, die bei der Destillation von 2 Thln. Blutlaugensalz mit mässig verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Cyanwasserstoffsäure in eine Vorlage treten, worin sich eine Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 3 bis 4 Thln. mindestens 90procentigen Weingeistes befindet. Die Säure wird lebhaft unter beträchtlicher Erwärmung absorbirt, weshalb für gute Abkühlung Sorge zu tragen ist, und die Kalilösung verwandelt sich zuletzt in einen Brei von Cyankalium. Man bringt denselben sofort auf ein Filter, wäscht ihn mit Alkohol aus, presst ihn zwischen Fliesspapier und trocknet das Salz endlich möglichst schnell.

Das Cyankalium, wie es durch Schmelzen des Blutlaugensalzes erhalten wird, ist eine weisse, meistens undurchsichtige, krystallinische Masse. Bei langsamem Erstarren bildet es würfelförmige Krystalle vom specifischen Gewichte 1·52 (Boedeker[5]). Es reagirt alkalisch, schmeckt scharf alkalisch, zugleich bittermandelartig (nach Blausäure) und wirkt höchst giftig, weil die Säure des Magensaftes Blausäure aus demselben entwickelt. Wie seine Bereitung ergibt, verträgt es Glühhitze ohne Zersetzung zu erleiden; hat die Luft Zutritt zu dem schmelzenden Salze, so bildet sich cyansaures Kalium.

So beständig aber das Salz in trocknem Zustande ist, so geringe Beständigkeit zeigt es bei Gegenwart von Wasser. Es zerfliesst an der Luft,

---

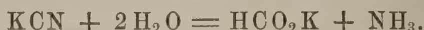
[1]) Ann. Chem. Pharm. 41, 286. — [2]) Ebend. 61, 250. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 7, 1840. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 29, 65. — [5]) Jahresber. f. Chem. 1860, 17.

riecht nach Blausäure und nach und nach wird es durch die Kohlensäure der Luft völlig in kohlensaures Kalium umgewandelt:



$$2KCy + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCy.$$

Trockne Kohlensäure ist ohne Wirkung auf das Salz. Seine wässerige Lösung, welche ebenfalls nach Blausäure riecht, hält sich bei Ausschluss der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit lang unverändert, aber allmälig färbt sie sich braun. Wird die Lösung erhitzt und gekocht, so zersetzt sich das Salz, unter Mitwirkung des Wassers, in Ammoniak, welches entweicht, und in ameisensaures Kalium, welches zurückbleibt:



$$KCN + 2H_2O = HCO_2K + NH_3.$$

Kocht man die Lösung unter Zutritt der Luft ein, so wird durch die Kohlensäure der Luft gleichzeitig Blausäure entwickelt, und es bleibt neben ameisensaurem Kalium auch kohlensaures Kalium. Die Lösung des unter Zusatz von kohlensaurem Kalium aus Blutlaugensalz bereiteten Präparats gibt beim Erhitzen auch kohlensaures Kalium, wegen seines Gehaltes an cyansaurem Kalium; Säuren entwickeln aus derselben ebenfalls Kohlensäure, weil die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Von starkem Alkohol wird das Cyankalium in sehr geringer Menge gelöst; 1 Thl. löst sich in 80 Thln. kochendem Weingeist von 95 Proc. (Geiger); siedender Weingeist von 60 Proc. löst es ziemlich reichlich; beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle (Octaëder) aus. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch starken Weingeist gefällt. Bei der Elektrolyse des Cyankaliums werden Kohlensäure, Ammoniak und Kalihydrat gebildet (Schlagdenhaufen[1]).

Das Cyankalium, früher selbst von den Chemikern nur sehr selten in Gebrauch gezogen, erleidet jetzt eine ausgedehnte und wichtige Anwendung in der Technik. Es wird nämlich zur Bereitung von Metallauflösungen für die galvanische Versilberung, Vergoldung u. s. w. benutzt. Diese Auflösungen enthalten Doppelcyanüre aus Cyankalium und einem anderen Cyanmetalle (Cyansilber, Cyangold u. s. w.). Da bei der Darstellung derselben ein Gehalt des Cyankaliums an cyansaurem Kalium nicht schadet, so wird gewöhnlich das sogenannte Liebig'sche Präparat dazu genommen. Die Neigung des Cyankaliums, Doppelcyanüre zu bilden, ist so gross, dass es viele Metalle, so Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, unter Entwickelung von Wasserstoff auflöst, indem der Theil des Cyankaliums, welcher Cyan an das Melall abgibt, sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Kali oxydirt, $4KCy + 2H_2O + Zn = ZnK_2Cy_4 + 2KOH + H_2$. Andere Metalle lösen sich nur bei Zutritt der Luft, deren Sauerstoff einen Theil des Kaliums oxydirt, so Cadmium, Silber und Gold, noch andere werden nicht gelöst, so Zinn, Quecksilber, Platin (Elsner[2]).

Von Liebig, Fresenius und Haidlen ist das Cyankalium als wichtiges Reagens in die analytische Chemie eingeführt, namentlich auch zur Scheidung von Nickel und Kobalt empfohlen worden (siehe dort). Es ist ein äusserst kräftiges Reductionsmittel, indem es aus den meisten Metalloxyden, ja selbst aus Schwefelmetallen, so z. B. aus Schwefelarsen,

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1863, 305. — [2]) J. pr. Chem. 37, 441; vergl. bei Eisen: Blutlaugensalz.

wenn es mit denselben geglüht wird, die Metalle reducirt (siehe Arsen). Das cyansäurehaltige Präparat ist auch für diese Benutzung anwendbar.

Das vollkommen reine Salz hat man, anstatt der Blausäure, als Medicament empfohlen. Die Blausäure, gehörig bereitet, ist ein weit weniger veränderliches Präparat als das Cyankalium. Bemerkt zu werden verdient, dass früher manche Aerzte auch das Blutlaugensalz unter dem Namen *Kali hydrocyanicum* (blausaures Kali) verschrieben, und dass das Dispensiren von Cyankalium für Blutlaugensalz schon ein Menschenleben gekostet hat.

Worin die Verunreinigungen oder Beimengungen des käuflichen Salzes bestehen, ist auf folgende Weise zu ermitteln. — Kohlensaures Kalium bleibt bei der Behandlung mit heissem Weingeist ungelöst und wird durch das Aufbrausen des Rückstandes mit Säuren erkannt. — Cyansaures Kalium krystallisirt aus der heiss bereiteten weingeistigen Lösung und diese Lösung entwickelt mit Säuren Kohlensäure. — Wird die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Salzes durch Eisenoxydsalzlösung roth gefärbt, so kommt Rhodankalium vor; entsteht in derselben durch Eisenoxydsalzlösung ein Niederschlag von Berlinerblau, so ist Blutlaugensalz vorhanden; wird die saure Lösung durch Barytsalze weiss gefällt, so deutet dies schwefelsaures Kalium an. Blutlaugensalz sowohl als schwefelsaures Kalium bleiben auch bei der Behandlung des Salzes mit Weingeist zurück. — Wird das Salz mit der doppelten Menge chlorfreiem Salpeter und der zehnfachen Menge chlorfreiem kohlensaurem Kalium geglüht, um das Cyan zu zerstören, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure übersättigt, und entsteht dann in dieser Flüssigkeit auf Zusatz von Silberlösung ein weisser käsiger Niederschlag von Chlorsilber, so war Chlorkalium vorhanden. Kieselsäure, welche aus dem irdenen Tiegel in das Salz kommen kann, wird durch Uebersättigen der Lösung des Salzes mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne u. s. w. erkannt. Man hüte sich bei der Prüfung des Salzes vor entweichender Blausäure.

Die Prüfung des käuflichen Cyankaliums auf den Gehalt an Cyankalium kann nach dem von Liebig (Gmelin nennt Glassford und Napier) angegebenen Verfahren bewerkstelligt werden, welches sich darauf gründet, dass in einer Lösung von Cyankalium durch eine Lösung von salpetersaurem Silber nicht eher ein Niederschlag hervorgebracht wird, als bis genau die Hälfte des Cyankaliums zersetzt ist, weil sich ein lösliches Doppelcyanür bildet, $2\,KCy + AgNO_3 = KAgCy_2 + KNO_3$. Aus der Menge des Silbersalzes, welche der Cyankaliumlösung zugesetzt werden muss, ergibt sich der Gehalt an Cyankalium. Das Aequivalent des Cyankaliums ist 65·13; das Aequivalent des salpetersauren Silbers ist 170. 170 Silbersalz zeigen also 2 . 65·13, das ist 130·26 Cyankalium an; 1·7 g Silbersalz z. B. 1·3 g Cyankalium. Löst man daher 1·7 g des Silbersalzes in Wasser, so dass 50 g Lösung entstehen, und gibt man von dieser Lösung nach und nach zu einer Lösung von 1·3 g Cyankalium, welcher man, nach Liebig's Angabe, einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt hat, bis eine bleibende Fällung von Chlorsilber entsteht, so zeigt jedes verbrauchte Gramm der Silberlösung 2 Proc. Cyankalium an. Es versteht sich von selbst, dass man die 1·7 g Silbersalz auch zu 50 ccm lösen und die Lösung aus einer Maassröhre zusetzen kann, wobei jedes verbrauchte Cubikcentimeter 2 Proc. Cyankalium anzeigt. Liebig fand in dem nach seiner Methode

dargestellten Cyankalium nur ungefähr 60 Proc. Cyankalium; Otto fand darin bis zu 80 Proc. — Ein anderes, sehr zweckmässiges Verfahren ist das von Fordos und Gélis empfohlene. Es gründet sich darauf, dass Jodlösung (Jod durch Jodkalium gelöst) durch Cyankalium entfärbt wird, indem Jodkalium und Jodcyan entstehen ($KCy + 2J = KJ + JCy$). Man löst 3·255 g des Cyankaliums zu 500 ccm Lösung, nimmt von dieser Lösung 50 ccm und mischt ihr ein wenig Stärkelösung zu. Man setzt nun von Zehntel-Jodlösung (12·688 g Jod im Liter) nach und nach aus der Maassröhre zu, bis bleibende Bläuung der Flüssigkeit eintritt. Die verbrauchten Grade der Jodlösung entsprechen Procenten Cyankalium. Ist die Jodlösung von unbestimmtem Gehalte, so wird ihr Titer durch unterschwefligsaures Natrium festgestellt und darnach das Resultat berechnet. Um die Wirkung von im Cyankalium etwa vorhandenem Aetzkali zu beseitigen, lassen Fordos und Gélis der Lösung desselben kohlensaures Wasser (Selterser Wasser) zugeben, einfacher ist ein Zusatz von doppelt kohlensaurem Alkali.

Jodcyankalium. — Eine Lösung von Jod in concentrirter Cyankaliumlösung gibt farblose nadelförmige Krystalle von KCy, JCy, die so leicht zersetzbar sind, dass sie nicht gereinigt werden können. Sie entlassen an der Luft Jodcyan und es bleiben Würfel zurück. Von Wasser, Weingeist und Aether werden sie gelöst, die Aetherlösung gibt Krystalle von $KCy, 4JCy + 4H_2O$ (Langlois[1]).

Rhodankalium. Schwefelcyankalium; Sulfocyankalium. — Formel: $KSCN$ oder $KSCy$. — Moleculargewicht = 97·13. — In 100: Kalium 40·3, Rhodan 59·7.

Die Entstehung und die Darstellung des Salzes, das den gewöhnlichen Ausgangspunkt für die übrigen Rhodanverbindungen bildet, sind schon bei dem Rhodan besprochen worden. Cyankalium, auch das im Blutlaugensalze enthaltene Cyankalium, verwandelt sich durch Aufnahme von Schwefel sehr leicht in Rhodankalium. Man schmilzt, nach Liebig[2]), ein Gemenge aus 46 Thln. völlig ausgetrocknetem (geröstetem) Blutlaugensalze, 17 Thln. kohlensaurem Kalium und 32 Thln. Schwefel bis zum völligen Fliessen und bis eine herausgenommene Probe aus Eisenoxydsalzlösung nicht mehr Berlinerblau fällt, sondern dieselbe blutroth färbt. Die Schmelze wird dann entweder sogleich mit Weingeist ausgekocht, welcher das Salz löst, Zweifach-Schwefeleisen und schwefelsaures Kalium ungelöst lässt, oder man laugt mit Wasser aus, verdampft die Lauge zur Krystallisation und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Henneberg schmilzt zuerst das kohlensaure Kalium und den Schwefel zur Schwefelleber, und trägt dann in diese das Blutlaugensalz ein. — Wiggers bereitet das Salz durch Digestion einer Lösung von Cyankalium mit Schwefel, Filtriren und Verdampfen zur Krystallisation. — Sollten die Laugen des Salzes zu sehr alkalisch sein, so neutralisirt man sie mit Schwefelsäure, bis sie nur noch schwach alkalisch sind. Völlige Neutralisation oder gar Ueberschuss an Säure sind zu vermeiden, weil dann leicht Rothfärbung

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **60**, 220; J. pr. Chem. **80**, 501. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 345; **51**, 288.

durch Bildung von Rhodaneisen stattfindet, selbst durch einen Eisengehalt des Filterpapiers. Durch Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium lässt sich übrigens eine etwa eingetretene Färbung beseitigen. In nicht unbedeutenden Mengen wird Rhodankalium technisch aus dem Condensationswasser und der Laming'schen Masse der Gasfabriken gewonnen (Gautier-Bouchard [1]). Das Vorkommen von Rhodanverbindungen in diesen Substanzen ist schon 2. Abth., S. 107 u. 745 besprochen worden.

Das Rhodankalium krystallisirt in farblosen, langen, gestreiften Prismen oder Nadeln, besonders leicht aus einer heissen Lösung in Weingeist, schmilzt bei 161·2° (Pott [2]) und hat ein specifisches Gewicht von 1·886 bis 1·906 (Bödeker [3]). Es besitzt im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit Salpeter und hat auch, wie dieser, einen kühlenden, etwas beissenden Geschmack. Die Krystalle sind wasserfrei. Es ist so leicht löslich in Wasser, dass es in feuchter Luft zerfliesst; 100 Thle. Wasser von 0° lösen 177·2 Thle.; von 20° 217·0 Thle. des Salzes (Rüdorff). Bei dem Auflöstwerden findet sehr bedeutende Temperaturerniedrigung statt, so dass es ein passendes Mittel abgibt, um Wasser für Abkühlung von Getränken stark zu erkälten. Beim Mischen von 100 Thln. Wasser von 10·8° mit 150 Thln. Rhodankalium sinkt die Temperatur nach Rüdorff [4]) auf — 23·7°. Das Salz wird natürlich durch Abdampfen der Lösung wieder erhalten. Die Lösung färbt Eisenoxydsalzlösungen blutroth, was die am meisten charakteristische und zur Erkennung dienende Reaction des Rhodankaliums ist. Nach Vogel wirkt das Salz narkotisch giftig. Es ist das Material für die Bereitung von Pseudoschwefelcyan, von Persulfocyansäure und von Mellonkalium.

Kieselsaures Kalium. — In Verbindung mit anderen Silicaten kommt das kieselsaure Kalium in verschiedenen Mineralien vor, so namentlich in dem sehr verbreiteten Feldspathe und Glimmer (S. 54). Es findet sich daher in allen Gesteinen, welche diese Mineralien enthalten, im Granit, Gneiss, Syenit und in allen aus kalihaltigen primitiven Gesteinen entstandenen secundären Gesteinen, wie Grauwacke, ferner in vulcanischen Gesteinen, wie Basalt, den Trachyten, den Laven. Selbst der Thon, das erdige Zersetzungsproduct der Feldspathgesteine, enthält stets kieselsaures Kalium, und da die Ackererde ein Gemenge von Thon und verwitterten und zertrümmerten Mineralien überhaupt ist, so fehlt es auch nicht in dieser.

Die künstlich dargestellte pulverige Kieselsäure wird von Kalilauge und sogar von einer Lösung des kohlensauren Kaliums leicht aufgelöst.

In jedem Zustande kann die Kieselsäure mit kohlensaurem Kalium und mit Kalihydrat in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden; sie deplacirt aus jenem die Kohlensäure, aus diesem das Wasser, und zwar vollständig, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden ist (siehe unten). Je reicher an Kieselsäure, desto strengflüssiger ist die Schmelze und desto weniger leicht löslich in Wasser ist sie.

Nach H. Rose [5]) und auch nach Yorke [6]) wird aus dem kohlensauren Kalium durch 1 Mol. Kieselsäure, 1 Mol. Kohlensäure (44 Thle. CO_2 durch 60 Thle. SiO_2) verdrängt, so dass ein Silicat K_2SiO_3 (Kaliummetasilicat)

[1]) Monit. scientif. 1864, 268. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1851, 59. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1860, 17. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 69. — [5]) Gilb. Ann. **73**, 84. — [6]) Phil. Mag. [4] **14**, 476.

entsteht. Die Menge der Kohlensäure ist jedoch, wie dies bei dem kohlensauren Natrium (vergl. kieselsaures Natrium) festgestellt, von der Schmelztemperatur, der Dauer des Versuchs und der Menge des Kaliumcarbonats abhängig. Das kalireichste Salz, welches so erhalten werden kann, hat die Zusammensetzung $K_8Si_3O_{10}$ (= $4K_2O, 3SiO_2$). Erhitzt man Kieselsäure mit überschüssigem Kaliumcarbonat bis zum beginnenden Schmelzen und bis die Masse ohne Rückstand löslich geworden ist, so sind auf 3 Mol. Kieselsäure 2 Mol. Kohlensäure ausgetrieben unter Bildung des Salzes $K_4Si_3O_8$ (= $2K_2O, 3SiO_2$) (Th. Scheerer[1]). Eines dieser Salze ist auch in einer Flüssigkeit enthalten, die den Namen Kieselfeuchtigkeit (*Liquor Silicium*) führt, eine concentrirte, syrupdicke Lösung, welche durch Schmelzen von 3 Thln. kohlensauren Kaliums mit 1 Thl. Quarzpulver oder weissem Quarzsand und Behandeln der Schmelze mit Wasser bereitet wird. Sie enthält neben kieselsaurem Kalium viel kohlensaures Kalium, und es würde rathsam sein, die Menge der Kieselsäure zu vermehren (siehe oben). Sie dient als Reagens und wurde früher besonders zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure benutzt; sie verhält sich wesentlich wie eine Lösung von kieselsaurem Kalium.

Ein kieselsäurereicheres kieselsaures Kalium ist das Kali-Wasserglas. Man bereitet dasselbe nach Fuchs, der es zuerst darstellte, durch Schmelzen von 1 Thl. gereinigter Pottasche mit 1 Thl. gepulvertem Quarz oder Sand, zweckmässig unter Zusatz von 0·1 Thl. Kohlenpulver, wodurch die Zerlegung des kohlensauren Kaliums befördert wird. Das Schmelzen geschieht in feuerfesten Tiegeln, wie sie in Glashütten dienen, in Glashäfen, oder aber in einem Flammenofen, und es ist dazu keine geringere Hitze erforderlich, als zum Schmelzen des gewöhnlichen Glases. Sobald die Masse ruhig fliesst, was nach 5 bis 6 Stunden der Fall ist, wird sie ausgegossen oder ausgeschöpft. Das erhaltene Glas ist das Präparat. Es zeigt sich anscheinend ganz unlöslich in Wasser, löst sich aber auf, wenn man es, gepulvert, anhaltend mit Wasser kocht, und diese Lösung erleidet mannigfache und wichtige Anwendungen. Man trägt das gepulverte Glas, nach und nach, in 5 Thle. Wasser, das in einem eisernen Kessel siedet, rührt fortwährend um und ersetzt das verdampfte Wasser durch Zugiessen von heissem Wasser. Nach 3 bis 4 Stunden hat sich Alles gelöst, bis auf einen schlammigen Bodensatz, der im Wesentlichen ein Kalium-Aluminium-Silicat ist; das schmelzende Glas nimmt nämlich aus dem Tiegel etwas Thonerde auf. Eine zähe Haut, welche sich an der Oberfläche der Lösung bildet, beim Umrühren aber wieder verschwindet, ist das Zeichen der sich nähernden Concentration, welche dann durch noch kurze Zeit fortgesetztes Kochen erreicht wird. Die erkaltete Lösung hat das specifische Gewicht 1·24 bis 1·25, ist in vielen Fällen unmittelbar zu gebrauchen, in anderen noch zu verdünnen. Wenn das Wasserglas Schwefelkalium enthält, so gibt man beim Auflösen schliesslich etwas Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) hinzu, um dies zu zerstören; es kommt dadurch ein wenig freies Kali in die Lösung, was für die meisten Verwendungen eher vortheilhaft als nachtheilig ist. Durch Kochen mit löslicher Kieselsäure (Infusorienerde wird dazu anwendbar sein) kann übrigens die Lösung völlig gesättigt werden. Mischt man der Lösung $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol hinzu, so entsteht ein gallert-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **116**, 149.

artiger Niederschlag, welcher sich nach einigen Tagen fest an den Boden des Gefässes anlegt. Wird derselbe mit kaltem Wasser abgewaschen und etwas abgepresst, so hat man das Wasserglas in festem sehr reinem Zustande, vollkommen mit Kieselsäure gesättigt und vollkommen löslich in Wasser. Beim Abscheiden durch Alkohol bleiben nämlich das überschüssige Kali und manche fremde Salze, namentlich das Chlorkalium der gereinigten Pottasche, in Lösung. Das so ausgeschiedene Wasserglas hat annähernd die Zusammensetzung $K_2Si_4O_9$, wird aber leicht kaliärmer und geht beim Auswaschen in das Salz $K_2Si_8O_{17}$ ($= K_2O, 8\,SiO_2$) über. Eine Lösung von frisch gefälltem Kieselsäurehydrat in heisser Kalilauge hinterlässt einen Rückstand von der Zusammensetzung $K_2Si_4O_9$. Versetzt man die Lösung mit Weingeist, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere ein Salz, $K_2Si_2O_5$ ($= K_2O, 2\,SiO_2$), enthält.

Die Lösung des Wasserglases zeigt wesentlich das oben für die Lösungen des kieselsauren Kaliums angegebene Verhalten. Wird die syrupdicke Lösung auf Papier oder Glas gestrichen, so trocknet sie zu einem glänzenden, bald aber matt werdenden Ueberzuge ein. Sehr bemerkenswerth ist die kittende, bindende Wirkung der Lösung. Befeuchtet man pulverige oder sandige mineralische Substanzen mit der Lösung, oder tränkt man poröse mineralische Substanzen mit der Lösung, so entstehen steinartige Massen, deren Härte nach der Natur der Substanzen verschieden ist. Diese Wirkung ist entweder die Folge davon, dass die Substanzen das Wasserglas zersetzen, dass neue Silicate entstehen, oder dass sich das Wasserglas mit den Substanzen verbindet, bisweilen auch nur Adhäsionswirkung. Gebrannter gelöschter Kalk, Magnesia, Zinkoxyd geben Silicate dieser Basen, indem Kali frei wird. Am interessantesten ist die Wirkung auf kohlensaures Calcium, dasselbe wird dadurch gleichsam verkieselt. Tränkt man Kreide mit der Lösung, so entsteht eine steinharte Masse. Man glaubte anfangs, dass auch hier kieselsaures Calcium sich bilde, dies ist indess nicht der Fall, das kieselsaure Kalium verbindet sich unmittelbar mit dem kohlensauren Calcium, denn Wasser nimmt aus der Masse keine bemerkenswerthe Menge von kohlensaurem Kalium auf. Wird Kalkbewurf oder Cementbewurf, an dessen Oberfläche sich durch Einwirkung der Luft kohlensaures Calcium gebildet hat, mit der Lösung bestrichen oder getränkt, so bekommt derselbe eine grosse Härte. Wird auf solchen verkieselten Bewurf mit Mineralfarben gemalt, so lassen sich diese durch Bespritzen mit Wasserglaslösung fixiren (Stereochromie). Auch direct als Bindemittel für Farben ist die Lösung in manchen Fällen brauchbar und mit erdigen pulverigen Substanzen gemengt zu feuerabhaltenden Anstrichen, wozu sie von Fuchs zuerst angewendet wurden. Hydraulischer Mörtel kann durch Zusatz von Wasserglas verbessert werden, und künstliche Steinmassen, namentlich für Ornamente, lassen sich mit Hülfe der Lösung bereiten. Auch als Waschmaterial anstatt der Seife und als Zusatz zu Seife dient die Lösung. Da das Natron-Wasserglas in der Mehrzahl der Fälle das Kali-Wasserglas ersetzen kann und billiger ist als dieses, so tritt es jetzt häufig an dessen Stelle. Bei allen Verwendungen des Wasserglases als Bindemittel kommt ganz ausserordentlich die Menge und die Concentration der Lösung in Betracht[1]).

[1]) Bereitung, Eigenschaften und Nutzanwendung des Wasserglases, mit Einschluss der Stereochromie von Fuchs. München. Applications des silicates alcalins

Kieselfluorkalium. — Formel: K_2SiFl_6. — Moleculargewicht = 220·3. — In 100: K = 35·54, Si = 12·71, Fl = 51·75.

Wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem Kalisalze in Lösung zusammenbringt, so scheidet sich die Verbindung als durchscheinender, irisirender Niederschlag aus, der nach dem Aussüssen und Trocknen ein zartes weisses Pulver darstellt.

Das Kieselfluorkalium bildet nach Berzelius kleine, entweder rhomboëdrische oder sechsseitig prismatische, nach Marignac tesserale wasserfreie Krystalle (Octaëder, zuweilen mit Würfelflächen, meist als drei- oder sechsseitige Blättchen auftretend). Das specifische Gewicht ist nach Stolba 2·665 bei 17·5°. Das Kieselfluorkalium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich — man benutzt deshalb Kieselfluorwasserstoffsäure als Reagens auf Kali und zur Fällung von Kali —, von heissem Wasser wird es reichlich aufgelöst; diese Lösung gibt beim Verdampfen die oben beschriebenen Krystalle. Es schmeckt säuerlich bitter, röthet Lackmus schwach. Es schmilzt bei anfangendem Glühen, gibt Fluorsiliciumgas und hinterlässt Fluorkalium. Die vollständige Zersetzung ist jedoch nach Bothe schwierig. Das Gefäss, in welchem die Zersetzung vorgenommen wird, bedeckt sich mit sehr fest ansitzender Kieselsäure, die aus dem Fluorsiliciumgase durch die Feuchtigkeit der Luft ausgeschieden wird. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem Salze Fluorsiliciumgas und Fluorwasserstoffsäuregas. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken weder die Lösungen von ätzenden, noch von kohlensauren Alkalien darauf ein, aber beim Kochen damit löst es sich auf, und diese Lösungen geben beim Erkalten gallertartige Kieselsäure, indem Fluorkalium sich gebildet hat. Es wird zur Darstellung des Siliciums benutzt.

Schmelzendes Fluorkalium löst leicht das halbe bis ganze Gewicht an Kieselsäure, ohne dass Gas entweicht. Die nach dem Erkalten glasartige Masse enthält vielleicht die Verbindungen $SiFl_2(OK)_2$ und $SiO\genfrac{}{}{0pt}{}{Fl}{OK}$.

Titansaures Kalium. — Beim Schmelzen mit überschüssigem kohlensaurem Kalium treibt 1 Mol. Titansäure 1 Mol. Kohlensäure aus, so dass also das neutrale Salz K_2TiO_3 entsteht. Dasselbe bildet eine gelbliche faserige Masse, die leichter als kohlensaures Kalium schmilzt und mit Wasser zerfällt. Ein wasserhaltiges Salz, $K_2TiO_3 + 4H_2O$, entsteht beim Kochen von frisch gefällter gallertartiger Titansäure mit Kalilauge und Verdunsten in farblosen, sehr löslichen Prismen, die stark alkalisch reagiren. Saure Salze entstehen beim Fällen einer wässerigen Lösung von Titanchlorid mit kohlensaurem Kalium und Behandeln des Niederschlages mit Wasser oder mit Salzsäure. Es sind so die Salze $K_2O, 3TiO_2, 2H_2O$, $K_2O, 6TiO_2, 2H_2O$ und $K_2O, 3TiO_2, 3H_2O$ dargestellt worden.

Fluortitankalium. — Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei Titansäure, 2. Abth., S. 996, angegeben. Es bildet monokline Krystalle, schmilzt bei Weissgluth ohne wesentliche Zersetzung und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. 100 Thle. Wasser lösen nach Marignac[1]) bei:

---

solubles etc. par Kuhlmann, Paris, Masson. Anwendung des Wasserglases, von Marquart, Dingl. pol. J. **140**, 441. — [1]) Ann. chim. phys. [4] 8, 65.

0^0 . . .	0·556 Thle.	10^0 . . .	0·909 Thle.
3 . . .	0·667 „	14 . . .	1·042 „
6 . . .	0·775 „	20 . . .	1·28 „

Das Salz dient zur Darstellung des freien Titans (s. dies).

Zirconsaures Kalium. — Beim Aufschliessen des Zircons mit Kaliumcarbonat im Gasschmelzofen entsteht ein krystallinisches zirconsaures Kalium, das durch Salzsäure zersetzt wird (Ad. Knop [1]).

Fluorzirconiumkalium. — Es sind die drei Verbindungen $KFl, ZrFl_4 + H_2O$, $2KFl, ZrFl_4$ und $3KFl, ZrFl_4$ bekannt. Das erste Salz, welches monokline Krystalle bildet, entsteht, wenn man Fluorkalium mit einem grossen Ueberschusse von Fluorzirconium zusammenbringt, das dritte Salz, tesseral krystallisirend, bildet sich bei einem Ueberschusse von Fluorkalium und das zweite (rhombische Nadeln), wenn Fluorkalium und Fluorzirconium im mittleren Verhältnisse zusammengebracht werden. In dies Salz gehen auch die beiden anderen beim Umkrystallisiren über. Sie sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und verändern sich nicht in der Glühhitze (Berzelius, Marignac).

Thorsaures Kalium. — Thorerde und Kali lassen sich nicht vereinigen. Die Säuresalze der Thorerde bilden mit Kaliumsalzen leicht Doppelsalze, die durch Vermischen der Lösung der Componenten erhalten werden und schon bei Thorium beschrieben sind (s. dies).

Schwefelsaures Chrom-Kalium, schwefelsaures Chromoxydkali, Kali-Chrom-Alaun. — Formel: $K_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ oder $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$. — Moleculargewicht = 999·1 oder 499·53. — In 100: $K_2O = 9{\cdot}5$, $Cr_2O_3 = 15{\cdot}3$, $SO_3 = 32{\cdot}0$, $H_2O = 43{\cdot}2$.

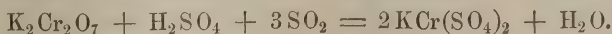
Man erhält dies interessante Doppelsalz, wenn eine gemischte Lösung von schwefelsaurem Kalium und violettem schwefelsaurem Chrom, mit etwas Schwefelsäure versetzt, zum allmäligen Verdunsten hingestellt wird.

Am bequemsten stellt man es sich aus einer mit Schwefelsäure vermischten Lösung von zweifach chromsaurem Kalium dar, in welcher man die Chromsäure durch Weingeist oder schweflige Säure desoxydirt hat, bei einer Temperatur, die 40^0 C. nicht übersteigen darf, die aber besser noch niedriger gehalten wird. Soll die Desoxydation durch Weingeist bewerkstelligt werden (wobei dieser zu Aldehyd C_2H_4O oxydirt wird), so hat man auf 1 Mol. des rothen Chromsäuresalzes 4 Mol. Schwefelsäure anzuwenden:



$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_6O = 2KCr(SO_4)_2 + 3C_2H_4O + 7H_2O,$$

will man durch schweflige Säure desoxydiren, so ist auf 1 Mol. Chromsäuresalz 1 Mol. Schwefelsäure zu nehmen:



$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = 2KCr(SO_4)_2 + H_2O.$$

Specielle Vorschriften zur Darstellung auf diesen Wegen sind mehrere gegeben. Nach Böttger löst man 3 Thle. zweifach chromsaures Kalium in 12 Thln. Wasser, fügt hierzu 4 Thle. concentrirte Schwefelsäure, lässt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 44.

das Gemisch erkalten, gibt es in eine Porcellanschale, die mit kaltem Wasser, noch besser mit einer Kältemischung umgeben ist, und setzt nach und nach, unter fortwährendem Umrühren, so lange 80procentigen Weingeist zu, als noch ein schwaches Aufbrausen und eine Entwickelung von Aldehyd- und Aetherdämpfen bemerkbar ist, und überlässt dann 24 Stunden der Ruhe. Nach dieser Zeit findet sich ein grauviolettes, fein krystallinisches Pulver abgelagert, von welchem die Lauge leicht abgegossen werden kann. Man bringt das Pulver auf ein Filter, wäscht es mit kaltem Wasser, bis es rein violett geworden ist und die Flüssigkeit rein violett abläuft, löst es bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur in möglichst wenig Wasser und stellt das Gefäss mit der Lösung an einen kühlen Ort auf einen schlechten Wärmeleiter, mit einer Holzplatte bedeckt. Nach 24 Stunden hat sich eine Menge grosser, zum Theil sehr schöner Krystalle gebildet. — Schrötter[1]) empfiehlt, durch die im oben angegebenen Verhältnisse mit Schwefelsäure versetzte Lösung von zweifach chromsaurem Kalium schweflige Säure zu leiten, unter Vermeidung von zu beträchtlicher Erwärmung, und die Lösung, nachdem sie rein violett geworden ist, an einen kühlen Ort zur Krystallbildung hinzustellen. — Traube[2]) löst 1 Thl. zweifach chromsaures Kalium bei geringer Wärme in 2 Thln. Schwefelsäure und so viel Wasser, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung von Krystallen stattfindet, und giesst diese Lösung allmälig, ohne dass Erhitzung eintritt, in Weingeist, der sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet, wodurch ein grosser Theil des entstandenen Chromalauns als Krystallmehl niederfällt. Die Mutterlauge wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft — diese Säure verhindert die Umwandlung in die grüne Modification — und hierauf mit dem gleichen Gewichte Weingeist vermischt. Am anderen Tage ist der Chromalaun auskrystallisirt. Das erhaltene Product löst man in einem Kolben, unter fortwährendem Umschwenken, bei 50° C. wieder auf und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin.

Der Chromalaun krystallisirt, wie aller Alaun, in Octaëdern. Die grossen Krystalle desselben sind so tief purpurfarben, dass sie fast schwarz erscheinen, die kleinen durchscheinenden Krystalle sind schön rubinroth. Specifisches Gewicht 1·845 nach Schiff, 1·848 nach Kopp, 1·842 bei 20·8° nach Petterson. Der Chromalaun bedarf 7 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Auflösung, die Lösung ist röthlichblau und Weingeist fällt aus derselben das Salz unverändert. Das specifische Gewicht der Lösung ist nach B. Franz[3]) bei einem Gehalte an:

5 Proc. . .	1·0174	40 Proc. . .	1·1896
10 „ . .	1·0342	45 „ . .	1·2352
15 „ . .	1·0524	50 „ . .	1·2894
20 „ . .	1·0746	55 „ . .	1·3704
25 „ . .	1·1004	60 „ . .	1·4566
30 „ . .	1·1274	65 „ . .	1·5452
35 „ . .	1·1572	70 „ . .	1·6362.

Erhitzt man die Lösung, so nimmt sie bei ungefähr 75° eine schön grüne Farbe an und liefert dann beim Verdunsten keine Alaunkrystalle.

[1]) Pogg. Ann. 53, 326. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 66, 165. — [3]) J. pr. Chem. [2] 5, 289.

Durch wochenlanges Hinstellen geht aber die grüne Farbe wieder in die violette zurück und dann schiessen Alaunkrystalle an. Bei mehrtägigem Verweilen an trockner Luft verlieren die Krystalle bei 25° bis 30° 12 Mol. Wasser (von den 24 Mol.) und sie werden dabei mehr lilafarbig. Bis auf 100° erwärmt verlieren sie unter Annahme einer grünen Farbe eine neue Menge Wassers, welcher Verlust mit dem Erhöhen der Temperatur zunimmt, bis er bei 350° abermals 12 Mol. beträgt. Die Krystalle sind dann grün und lösen sich ohne Rückstand in heissem Wasser. Dagegen einer 350° etwas übersteigenden Temperatur ausgesetzt, werden die Krystalle rasch grünlichgelb, ohne erheblichen Gewichtsverlust zu zeigen, und sind nun vollkommen unlöslich in siedendem Wasser. Verwandelt man violetten Chromalaun durch Erhitzen seiner Lösung oder durch Schmelzen seiner Krystalle in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 100° in die grüne Modification und verdampft die Lösung bei 25 bis 30°, so enthält der grüne Rückstand kaum 6 Mol. Wasser. Erhitzt man die Lösung auf 200° (am besten unter Zusatz von schwefelsaurem Kalium), so entsteht ein amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung $K_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ (Mitscherlich[1]). Beim Erhitzen des Chromalauns im offenen Gefässe auf 200° entsteht nach Fischer eine dunkelgrüne, poröse Masse, $K_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3, 2H_2O$, welche bei längerem Kochen in Wasser löslich ist. Gibt man zu einer bis zur Syrupsconsistenz eingedampften grünen Lösung von Chromalaun concentrirte Schwefelsäure und erwärmt im Sandbade so lange, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, so entsteht wasserfreies grünes Doppelsalz, welches auch nicht von kochendem Wasser und Säuren oder von Ammoniak angegriffen wird, und welches getrocknet ein hellgrünes Pulver darstellt. Durch anhaltendes Erhitzen mit Kalilauge wird Chromoxyd daraus abgeschieden, das sich in Säuren nur schwierig löst (Hertwig). Traube[2]) erhielt auf diese Weise nur unlösliches schwefelsaures Chromoxyd, wohl aber bekam er wasserfreien Chromalaun, wenn er zu einer syrupdicken Lösung von Chromalaun etwas Schwefelsäure setzte.

Aus einer concentrirten, heiss bereiteten, grünen Auflösung des Chromalauns schlägt Weingeist eine grüne zähe Masse nieder, welche, nach Krüger, die Verbindung von schwefelsaurem Kalium mit zweidrittel schwefelsaurem Chromoxyd ist: $K_2SO_4 + Cr_2O(SO_4)_2$. Der Weingeist entzieht also dem Chromoxydsalze ⅓ der Schwefelsäure. Nach Siewert[3]) hat die grüne Masse die Zusammensetzung $6K_2O, 5Cr_2O_3, 18SO_3$, während in Lösung eine Verbindung, $2K_2O, 3Cr_2O_3, 14SO_3$, bleibt.

Wird entwässerter Chromalaun mit Salmiak erhitzt, so hinterbleiben Chromoxyd und Chlorkalium.

Ein Salz, $3K_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3$, entsteht nach Wernicke[4]) beim Eintragen von entwässertem Chromalaun in geschmolzenes pyroschwefelsaures Kalium oder von Chromchlorid in geschmolzenes saures Kaliumsulfat. Es bildet ein grünes Krystallpulver oder gelbgrüne Nadeln und ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Durch concentrirte Kalilauge wird es zersetzt.

---

[1]) J. pr. Chem. **83**, 477. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **66**, 97. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 88. — [4]) Pogg. Ann. **159**, 576.

Selensaures Chromoxydkali, Selen-Kali-Chromalaun. K_2SeO_4, $Cr_2(SeO_4)_3 + 24 H_2O$ oder $KCr(SeO_4)_2 + 12 H_2O$. — Dies von Wohlwill [1]) dargestellte Salz gleicht ganz dem beschriebenen schwefelsauren. Das specifische Gewicht desselben ist 2·078 bei 17°.

Chromsaures Kalium. Die Darstellung der Kaliumsalze der Chromsäure aus Chromeisenstein ist schon bei Chrom, 2. Abth., S. 1044, beschrieben worden. — Neutrales Salz. — Formel: K_2CrO_4. — Moleculargewicht = 194·66. — In 100: K_2O = 48·40, CrO_3 = 51·6.

Das Salz krystallisirt in rhombischen, citronengelben, doppelt sechsseitigen Pyramiden [2]) und ist isomorph mit dem schwefelsauren Kalium. Das specifische Gewicht ist nach Kopp 2·705, nach Schröder 2·711 bis 2·733 (bei 3·9°). Es nimmt bei jedesmaligem Erhitzen eine morgenrothe Farbe an, schmilzt bei hoher Temperatur unverändert, wie sich schon aus der Darstellung ergibt, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es schmeckt kühlend bitter metallisch.

Von Wasser bedarf das Salz bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Theile, um gelöst zu werden (2·07 Thle. bei 15·5°). Nach Alluard [3]) lösen 100 Thle. Wasser bei:

0° . . .	58·90 Thle.	60° . .	71·02 Thle.
10 . . .	60·92 „	70 . .	73·04 „
20 . . .	62·94 „	80 . .	75·06 „
30 . . .	64·96 „	90 . .	77·08 „
40 . . .	66·98 „	100 . .	79·10 „
50 . . .	69·00 „		

Nach Nordenskjöld und Lindström [4]) lösen 100 Thle. Wasser bei:

0° . .	61·5 Thle.	63·6° . .	74·9 Thle.
10 . .	62·1 „	93·6 . .	79·7 „
27·37 . .	66·3 „	106·1 . .	81·8 „
42·1 . .	70·3 „		

Das specifische Gewicht der Lösung [5]) ist bei 19·5° und einem Gehalte an:

10 Proc. . . .	1·0837
20 „ . . .	1·1765
30 „ . . .	1·2808
40 „ . . .	1·3991.

Die gesättigte Lösung siedet unter 718 mm Druck bei 104·2°, sie gefriert bei — 12·5° (Rüdorff). Bei der Auflösung des Salzes in 2 Thln. Wasser erfolgt eine Abkühlung um etwa 10° (Moser).

Die Lösung reagirt alkalisch und ist citronengelb. 1 Thl. Salz färbt, nach Thomson, noch 40000 Thle. Wasser deutlich. Von Weingeist wird

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 169. — [2]) In Lösungen, die kohlensaures Natrium enthalten, entstehen zuweilen hexagonale, optisch einaxige Tafeln (Senarmont, Ann. chim. phys. [3] **33**, 413. Vergl. daselbst die optischen Eigenschaften und Grailich und Long, Wien. Akad. Ber. **27**, 21; Topsoe und Christiansen, K. Dansk. Vid. Selsk. Skr. **5**, 9). — [3]) Compt. rend. **59**, 500. — [4]) Pogg. Ann. **136**, 314. — [5]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 74.

das Salz nicht gelöst; es scheidet es aus der wässerigen Lösung ab. Die wässerige Lösung gibt beim Verdampfen erst rothe Krystalle von zweifach saurem Salze und eine stark alkalische Mutterlauge, aus welcher dann das neutrale Salz anschiesst. Vermischt man die Lösung mit Säuren, so färbt sie sich gelbroth in Folge der Bildung von zweifach saurem Salze, welches dann auskrystallisirt oder, wenn die Lösung concentrirt ist, als Krystallmehl niederfällt.

Durch Glühen mit Schwefel, Salmiak und anderen reducirenden Körpern wird die Chromsäure des Salzes zu Chromoxyd desoxydirt. Kocht man die Lösung mit Schwefelkalium, so scheidet sich ebenfalls Chromoxyd ab, desgleichen, wenn man Schwefelwasserstoff durch die Lösung leitet. Behandelt man die Lösung mit Schwefligsäuregas, so fällt zuerst braunes Chromoxyd nieder, allmälig aber entsteht eine Chromoxydlösung, indem die schweflige Säure zu Schwefelsäure (auch Unterschwefelsäure?) oxydirt wird.

Wegen Isomorphie können neutrales chromsaures Kalium und schwefelsaures Kalium in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren und man hat daher bei dem im Handel vorkommenden neutralen chromsauren Kalium vorzüglich auf eine Verunreinigung mit schwefelsaurem Kalium zu achten. Zur Prüfung darauf wird man am besten aus dem Salze, durch Erhitzen mit Salzsäure und Weingeist, eine Chromoxydlösung darstellen und zu dieser Chlorbaryum geben. Die aus reinem Salze entstandene Lösung wird dadurch nicht gefällt.

Saures chromsaures Kalium oder dichromsaures Kalium. — Formel: $K_2Cr_2O_7$. — Moleculargewicht = 295·06. — In 100: K_2O = 31·9, CrO_3 = 68·1.

Das Salz bildet grosse morgenrothe, trikline Säulen oder Tafeln, die nach Bunsen im Natriumlichte farblos erscheinen. Das specifische Gewicht ist nach Schröder 2·702, geschmolzen 2·751, geschmolzen und zerfallen 2·677.

Es schmilzt unter der Rothglühhitze und gibt beim Abkühlen eine krystallinische Masse, deren Krystalle dieselbe Gestalt haben, wie die aus der Lösung sich abscheidenden; aber die Masse zerfällt im weiteren Verlaufe der Abkühlung zu Pulver, in Folge der nach verschiedenen Richtungen hin ungleichen Zusammenziehung der Krystalle (Mitscherlich [1]). In sehr hoher Temperatur entwickelt es Sauerstoff, mit Zurücklassung von neutralem Salze und Chromoxyd.

10 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen ungefähr 1 Thl. des Salzes auf; siedendes Wasser löst es weit reichlicher, weshalb es aus einer heiss gesättigten Lösung sehr gut krystallisirt.

---

[1]) Pogg. Ann. 28, 120.

100 Thle. Wasser lösen bei:

	nach Alluard	nach Kremers
0°	4·6 Thle.	4·97 Thle.
10	7·4 „	8·5 „
20	12·4 „	13·1 „
30	18·4 „	— „
40	25·9 „	29·1 „
50	35·0 „	— „
60	45·0 „	50·5 „
70	56·7 „	— „
80	68·6 „	73·0 „
90	81·1 „	— „
100	94·1 „	102·0 „

Das specifische Gewicht der Lösung [1]) ist bei 19·5° und einem Gehalte von

5·731 Proc.	1·0405
11·583 „	1·0847.

Die gesättigte Lösung siedet bei 104°. Weingeist löst das Salz nicht.

Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich herb und wirkt, wie das Salz, als ätzendes Gift, wegen der Oxydation der organischen Stoffe durch den Sauerstoff der Chromsäure. Die Arbeiter der Fabriken, in denen das Salz bereitet wird, haben von der ätzenden Wirkung desselben, in Folge deren es bösartige Geschwüre erzeugt, viel zu leiden.

Schwefel, Salmiak, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wirken darauf wie auf das neutrale Salz. Tränkt man mit der Auflösung des Salzes Papier oder Zeug, so verglimmen diese nach dem Trocknen wie Zunder. Wird das Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich ein stetiger Strom Sauerstoffgas (ungefähr 16 Proc. vom Gewichte des Salzes betragend), indem schwefelsaures Chromoxydkali gebildet wird; man kann daher das Salz zur Bereitung von Sauerstoffgas anwenden.

Der Chemiker benutzt beide Salze, wie schon gesagt, als Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen Chromverbindungen und als Reagens, so namentlich zur Unterscheidung, auch Trennung, von Baryt und Strontian. In der Technik erleiden sie ausgedehnte Anwendung zur Darstellung gelber Malerfarben (Chromgelb: chromsaures Blei, chromsaures Zink, chromsaures Baryum; Chromroth: basisches chromsaures Blei) und um gelbe und grüne Farben auf Zeugen hervorzubringen.

Auch zur Herstellung von Lichtdruckbildern wird das Kaliumdichromat benutzt. Ein Gemisch von Gelatine und dem Chromsalze wird im Lichte dunkel und erstere in Wasser unlöslich. Es lassen sich auf diese Weise negative Lichtabdrücke herstellen, indem die nicht beleuchtete, unangegriffene Gelatine durch heisses Wasser entfernt werden kann.

---

[1]) Kremers, Pogg. Ann. **96**, 63.

Trichromsaures Kalium, $K_2Cr_3O_{10}$. — Das Salz wird durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in Salpetersäure von 1·21 specifischem Gewichte bei 60° und Erkalten in vollständig ausgebildeten, perlglänzenden Prismen erhalten, welche von einem sich gleichzeitig ausscheidenden anderen Salze leicht mechanisch getrennt werden können (Bothe[1]). Nach v. Hauer[2]) bildet sich das Salz auch beim Auflösen von dichromsaurem Kalium in wässeriger Chromsäure und Verdunsten über Schwefelsäure. Es bildet tiefrothe, monokline Prismen vom specifischen Gewichte 3·613 (Bothe).

Tetrachromsaures Kalium, $K_2Cr_4O_{13}$. — Bildet sich beim Verdunsten einer Lösung des vorhergehenden Salzes in concentrirter Salpetersäure als glasharte Krystallkruste, die in Salpetersäure gelöst, dünne, starkglänzende Blättchen von der Farbe des Quecksilberjodids liefert.

Molybdänsaures Kalium. — Das neutrale Salz, K_2MoO_4, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in mikroskopischen, vierseitigen Prismen. Die Lösung wird erhalten, wenn man in alkoholisches Aetzkali (Alkohol von 95 Proc.) nach und nach feuchtes trimolybdänsaures Salz (s. unten) einträgt, wobei sie sich als eine ölige Masse ausscheidet. Diese mit Alkohol gewaschen, gibt, in einer Schale über Schwefelsäure oder Kalk gestellt, Krystalle (Svanberg und Struve[3]). Ferner wird eine Lösung des Salzes durch Zusammenschmelzen von gleichen Molecülen Molybdänsäure und Kaliumcarbonat und Ausziehen mit Wasser, oder durch Behandeln von molybdänsaurem Ammonium mit überschüssigem kohlensaurem Kalium erhalten (Ullik[4]).

Svanberg und Struve nehmen in dem Salze $^1/_2$ Mol. Wasser an, nach Ullik ist es wasserfrei. Es schmilzt erst in ziemlich hoher Temperatur. Bei Verminderung der Hitze erstarrt die geschmolzene Masse sogleich krystallinisch und beim Abkühlen zerfällt sie durch und durch in ein weisses Pulver. Da sich das Salz nur aus stark alkalischen Flüssigkeiten ausscheidet, so ist es schwer frei von überschüssigem Alkali zu bekommen.

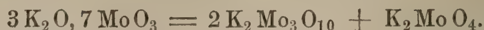
Gibt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kalium, unter beständigem Umrühren, concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure so lange, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr völlig auflöst, so krystallisirt allmälig oder scheidet sich sogleich ein Salz aus, das nach Delafontaine[5]) die Zusammensetzung $3\,K_2O, 7\,MoO_3, 4\,H_2O$, nach Svanberg und Struve $4\,K_2O, 9\,MoO_3, 6\,H_2O$ besitzt. Es bildet sich auch beim Auflösen von Molybdänsäure in einer Lösung von Kaliumcarbonat und krystallisirt in sechsseitigen Prismen. Es darf nicht mit Wasser ausgewaschen werden, sondern man muss es nach der Ausscheidung zwischen Fliesspapier pressen. Es verliert beim Erhitzen das Wasser und schmilzt beim Glühen.

Wird das eben besprochene Salz mit Wasser übergossen, so findet Zersetzung statt und es scheidet sich schwerlösliches trimolybdän-

---

[1]) J. pr. Chem. **46**, 184. — [2]) Wien. Akad. Ber. **39**, 439. — [3]) J. pr. Chem. **44**, 265; **61**, 449. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **144**, 208. — [5]) N. Arch. sc. phys. nat. **23**, 9.

saures Kalium, $K_2Mo_3O_{10}, 3H_2O$ aus, indem neutrales Salz in Lösung geht:



$$3K_2O, 7MoO_3 = 2K_2Mo_3O_{10} + K_2MoO_4.$$

Die vollständige Zersetzung erfordert einige Tage Zeit, während der man häufig umzurühren hat. Das auf einem Filter gesammelte und ausgewaschene Salz trocknet man zuerst an der Luft, dann in gelinder Wärme. — Man erhält dasselbe Salz, wenn man in kochende Kalilösung so lange Molybdänsäure einträgt, als dieselbe noch gelöst wird. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet es sich aus. Auch bildet es sich beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. Molybdänsäure mit 2 Mol. Kaliumcarbonat und Auskochen der erkalteten Schmelze.

Das Salz besteht aus feinen seidenglänzenden Nadeln. Kochendes Wasser löst es ziemlich reichlich; aus dieser Lösung scheidet es sich nur äusserst langsam wieder ab, obgleich es in kaltem Wasser fast unlöslich erscheint, wenn es sich einmal abgeschieden hat. In Wasser, welches Salze, z. B. Salpeter, enthält, ist es auch beim Kochen fast unlöslich. Die Molybdänsäure hat die meiste Neigung, mit Kali dies dreifach saure Salz zu bilden.

Behandelt man das Salz bei höherer Temperatur in einem Strome Wasserstoffgas, so erfolgt Desoxydation, die schmelzende Masse wird allmälig starr und glänzend braun. Wasser zieht dann neutrales Kaliumsalz aus und lässt einen braunen Körper, Molybdänoxyd, MoO_2, zurück (Svanberg und Struve; vgl. 2. Abth., S. 1124):



$$K_2Mo_3O_{10} + 2H_2 = K_2MoO_4 + 2MoO_2 + 2H_2O.$$

Gibt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kalium Salpetersäure in grossem Uebermaasse, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der ein Gemenge ist von krystallinischen und amorphen sauren Salzen, von denen die ersteren durch kochendes Wasser entfernt werden können. Svanberg und Struve[1]) fanden die letzteren bald aus tetra-, bald aus pentamolybdänsaurem Salze bestehend.

Wolframsaures Kalium. Wenn man Wolframsäure (besser Hydrat) in einer Auflösung von ätzendem oder kohlensaurem Kalium auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft, oder wenn man 1 Thl. kohlensaures Kalium in einem eisernen Tiegel schmilzt, nach und nach gepulverten Wolframit einträgt, so lange noch Aufbrausen erfolgt (ungefähr 1 Thl.), dann das Erhitzen noch einige Zeit lang fortsetzt, hierauf die nach dem Erkalten gepulverte Schmelze mit Wasser auskocht, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit wenig lauem Wasser aufnimmt, welches gewöhnlich etwas saures Salz zurücklässt, und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdampft, so schiessen dünne, wahrscheinlich trikline Nadeln des neutralen Salzes an, der Formel K_2WO_4 entsprechend. Es schmilzt in der Nähe der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch (Anthon[2]). Es ist hygroskopisch, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in dem gleichen Gewichte Wasser, zersetzt sich bei der Behandlung mit Wasser gern in das schwerer lösliche

---

[1]) J. pr. Chem. **44**, 275. — [2]) J. pr. Chem. **8**, 399.

saure Salz und in ein leichter lösliches mit überschüssiger Base. Alkohol löst es nicht. Lässt man die Lösung des Salzes neben Schwefelsäure verdunsten, so erhält man grosse glänzende, sodaähnliche Prismen und Tafeln von der Zusammensetzung $K_2WO_4 + 2H_2O$, die an trockner Luft verwittern, an feuchter zerfliessen (Marignac[1]). Riche[2]) beschreibt noch ein Salz, $K_2WO_4 + H_2O$, dasselbe ist aber wahrscheinlich nicht ganz reines Salz mit $2H_2O$ gewesen.

Trägt man in schmelzendes neutrales wolframsaures Kalium 1 Mol. Wolframsäure, so resultirt beim Erkalten eine, geschmolzenem Salpeter gleichende Masse von zweifach wolframsaurem Kalium. Kocht man die gepulverte Masse mit wenig Wasser aus, oder sättigt man eine kochende Lösung des neutralen Salzes mit Wolframsäure, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinisches, glänzendes Pulver aus, das luftbeständig ist, sauer reagirt, sich in 100 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $8^1/_2$ Thln. kochendem Wasser, nicht in Alkohol löst. Beim Erhitzen gibt es erst Wasser ab, dann wird es gelb und schmilzt vor dem Glühen zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen bläulichen oder grünlichen Masse erstarrt (Anthon). Man hielt das Salz früher, nach Anthon, für zweifach wolframsaures Kalium, $K_2O, 2WO_3 + 2H_2O$, und auch Riche bezeichnete es noch als solches, aber wie Lotz[3]) gezeigt hat, stimmen die Resultate der Analyse Anthon's besser mit der Formel $3K_2O, 7WO_3 + 7H_2O$ überein, welche Formel der des sauren Ammoniumsalzes entspricht (siehe dies). Scheibler[4]) bestätigt diese Formel, bis auf den Gehalt an Wasser, den er zu 6 Mol. angibt. Marignac[5]) gibt dem Salze die Formel $5K_2O, 12WO_3, 11H_2O$. Durch Versetzen des entsprechenden Natriumsalzes, $5Na_2O, 12WO_3, 28H_2O$, mit überschüssigem Kaliumsalpeter will Zettnow[6]) ein Salz, $5K_2O, 12WO_3, 14H_2O$, erhalten haben, nach Scheibler krystallisirt nur das eben beschriebene Salz.

Metawolframsaures Kalium, $K_2W_4O_{13} + 5H_2O$, entsteht bei Zusatz von Weingeist zu einer wässerigen Lösung des vorhergehenden Salzes in dünnen monoklinen Prismen. Ein Salz mit 8 Mol. H_2O krystallisirt aus der Mutterlauge des Salzes $3K_2O, 7WO_3, 6H_2O$.

Die Verbindungen des Wolframdioxyds mit wolframsauren Salzen sind bei Natrium genau untersucht. Im Allgemeinen wird das bei dem Natriumsalze Angegebene auch für die Kaliumverbindungen gelten. Beschrieben sind die Verbindungen K_2WO_4, W_2O_5[7]) und $K_2WO_4 + 4WO_2$, von denen die erste indigoviolette Nadeln, die letztere 1 mm dicke, indigoviolette, stark kupferglänzende quadratische Prismen und Octaëder vom specifischen Gewichte 7·60 bildet[8]).

Uransaures Kalium, $K_2U_2O_7$, wird als hellgelbes Pulver beim Vermischen eines Uranylsalzes mit überschüssigem Kali erhalten und ent-

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **69**, 20. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **50**, 45. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **91**, 58. — [4]) J. pr. Chem. **80**, 208. — [5]) Ann. chim. phys. [3] **69**, 33. — [6]) Pogg. Ann. **130**, 241. — [7]) Laurent, Ann. chim. phys. **67**, 219; Scheibler, J. pr. Chem. **83**, 321. — [8]) Zettnow, Pogg. Ann. **130**, 262.

hält lufttrocken 6, bei 100° getrocknet 3 Mol. H_2O (Patera[1]). Es bildet sich auch beim Schmelzen des Urantrioxyds mit Kaliumcarbonat oder beim Glühen des kohlensauren Uranoxydkaliums und hinterbleibt beim Ausziehen mit Wasser als ziegelrothes Pulver. Krystallisirt (rhombisch) wird das Kaliumuranat erhalten, wenn man Uranylchlorid mit Chlorkalium über der Gebläselampe längere Zeit schmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser auszieht. Es hinterbleibt dann als orangegelbes, glänzendes Pulver, das in Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, ist und sich, ähnlich den Chromaten, bei jedesmaligem Erhitzen blutroth färbt (Cl. Zimmermann[2]). Drenckmann[3]) will durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorkalium mit Uranylsulfat, welches überschüssige Schwefelsäure enthielt, unter einer Decke von Chlorkalium, bis viel Chlorkalium verflüchtigt war, eine Verbindung, $K_2O, 6UO_2$, als gelbes, hygroskopisches Pulver erhalten haben.

Die Verbindungen von Uranylsalzen mit Kaliumsalzen sind schon bei Uran, 2. Abth., S. 1188 u. f., beschrieben worden.

Vanadinigsaures Kalium, Kaliumdihypovanadat, $K_2V_4O_9 + 7H_2O$, ist schon 2. Abth., S. 1212, beschrieben.

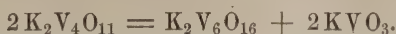
Vanadinsaures Kalium. — Das metavanadinsaure Salz, KVO_3, wird nach Norblad[4]) erhalten, wenn man Vanadinsäure in heisser, starker Kalilauge löst, filtrirt, mit verdünnter Essigsäure bis zur orangegelben Färbung versetzt, kocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, das Zusetzen von Essigsäure u. s. w. wiederholt, bis die Flüssigkeit auch nach dem Kochen gelb bleibt, und dann verdunstet. Es bildet farblose Krystallkörner, welche beim Erhitzen roth werden, unter Glühhitze zur gelben Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zur farblosen Masse erstarrt und in Wasser leicht, in Weingeist unlöslich ist. Beim Versetzen von divanadinsaurem Ammonium mit Kalihydrat oder Schmelzen von Vanadinsäure mit überschüssigem Salpeter, Lösen der Schmelze in Wasser und Verdunsten erhält man das Salz mit 1 Mol. Wasser ($KVO_3 + H_2O$) in feinen, zu seidenglänzenden Kugeln vereinigten Nadeln.

Ein pyrovanadinsaures Kalium, $K_4V_2O_7 + 3H_2O$, entsteht beim Verdunsten einer mit Kalilauge versetzten und zum Syrup eingedampften Lösung des vorigen Salzes neben Schwefelsäure in langen, harten, monoklinen Krystallen. Setzt man zu einer heissen, nicht zu verdünnten Lösung des metavanadinsauren Kaliums so lange unter Umrühren Essigsäure, bis die Flüssigkeit bleibend dunkelroth wird, so scheidet sich divanadinsaures Kalium, $K_2V_4O_{11} + 4H_2O$, in orangegelben Rinden aus. Es bildet, aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt, grosse, rhombische Prismen, welche bei 100° verwittern und bei 200° alles Wasser verlieren. Bei Anwendung einer verdünnteren Lösung von metavanadinsaurem Kalium erhält man gelbe, glänzende Blätter von der Zusammensetzung

---

[1]) J. pr. Chem. 51, 125. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 440. — [3]) Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissensch. 17, 113. — [4]) Upsala Univers. Årsskrift 1874.

$2\,K_2V_4O_{11} + 7\,H_2O$. Erhitzt man die wässerige Lösung dieser Salze auf dem Wasserbade, so scheiden sich reichlich kleine, goldglänzende Blätter eines *trivanadinsauren* Kaliums, $K_2V_6O_{16}$, ab:



$$2\,K_2V_4O_{11} = K_2V_6O_{16} + 2\,KVO_3.$$

Es ist in Wasser fast unlöslich und schmilzt in der Glühhitze.

Tantal- und *niobsaures Kalium* sind schon 2. Abth., S. 1237 und 1245, beschrieben.

Kalium und Schwefel.

Diese beiden Elemente vereinigen sich, wenn man sie erhitzt, unter Erglühen. Es sind fünf verschiedene Verbindungen der beiden Elemente bekannt, welche resp. auf 2 Atome Kalium 1 bis 5 Mol. Schwefel enthalten.

Die Verbindungen werden auf sehr verschiedenen Wegen erhalten, und mehrere derselben kommen, neben unterschwefligsaurem Kalium oder schwefelsaurem Kalium, in den Schwefellebern vor, das heisst in den leberbraunen Massen, welche durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat oder kohlensaurem Kalium mit Schwefel resultiren (siehe unten).

Sie sind sämmtlich in Wasser leicht auflöslich, die schwefelreicheren auch in Weingeist. Die Lösung der Verbindung, welche auf 2 Atome Kalium 1 Atom Schwefel enthält, ist ungefärbt, die Lösung der übrigen ist gelb bis gelbbraun, je nachdem der Schwefelgehalt grösser ist.

Durch Säuren werden diese Lösungen zersetzt; die Lösung der Verbindung K_2S unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ohne Abscheidung von Schwefel ($K_2S + 2HCl = 2KCl + H_2S$), die Lösungen der übrigen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Fällung so vieler Atome Schwefel (*Sulfur praecipitatum*), als über ein Atom darin enthalten sind.

Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wird die Verbindung K_2S_2 geradeauf in unterschwefligsaures Kalium, $K_2S_2O_3$, verwandelt; aus der Verbindung K_2S entsteht unter diesen Umständen zugleich freies Kali, aus den höheren Schwefelungsstufen scheidet sich so viel Schwefel aus, als über 1 Atom darin vorkommt. Niemals entsteht aber hierbei unmittelbar das Salz einer anderen Sauerstoffsäure des Schwefels.

Einfach-Schwefelkalium.

Kaliummonosulfid, Kaliummonosulfuret.

Formel: K_2S. — Moleculargewicht = 110·26. — In 100: K = 71, S = 29.

Leitet man Wasserstoffgas über schwefelsaures Kalium, das in einer Glasröhre oder Porcellanröhre stark rothglühend erhalten wird, so geht

aller Sauerstoff des Salzes in Verbindung mit Wasserstoff als Wasser fort und der Schwefel bleibt mit Kalium verbunden als Sulfuret zurück:



$$K_2SO_4 + 2H_2 = K_2S + 2H_2O.$$

Im geschmolzenen Zustande ist das so bereitete Sulfid (oder Sulfuret[1]) schwarz, nach dem Erkalten stellt es eine zinnoberrothe krystallinische Masse dar. Es enthält immer eine geringe Menge eines schwefelreicheren Sulfids, weil von einem Theile des schwefelsauren Kaliums nur die Schwefelsäure reducirt wird, dessen Kali dann auf das Glas oder Porcellan einwirkt.

Glüht man schwefelsaures Kalium mit ungefähr 30 Proc. fein pulverisirter Kohle in einem gut bedeckten Tiegel hinreichend stark, so kommt die Masse zum Schmelzen, indem Kaliumsulfid entsteht und Kohlenoxydgas entweicht:



$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO.$$

Auch das so erhaltene krystallinische Sulfid ist niemals frei von einer höheren Schwefelungsstufe, und es findet sich auch meistens kohlensaures Kalium darin[2]). Wenn man anstatt der Kohle Lampenruss in etwas grösserer Menge (50 Procent) anwendet, so äussert das entstandene Sulfid in Folge seiner feinen Zertheilung durch die Kohle eine so grosse Anziehung zum Sauerstoff, dass es sich an der Luft entzündet und also einen Pyrophor darstellt.

Das Einfach-Schwefelkalium zerfliesst an der Luft. Eine Lösung desselben erhält man sehr bequem auf folgende Weise. Man theilt eine gewisse Menge Kalilauge in zwei gleiche Theile, leitet durch den einen Theil Schwefelwasserstoffgas, so lange dasselbe noch absorbirt wird, und vermischt dann diesen Theil mit dem anderen Theile der Lauge.

Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalilauge entsteht eine Lösung von Kaliumsulfhydrat, KHS:



$$KOH + H_2S = KSH + H_2O.$$

Durch Zusatz von Kalilauge bildet sich dann Sulfid aus dem Sulfhydrat:

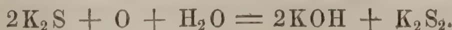


$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Verdunstet man diese Lösung im Vacuum bei niederer Temperatur, so entstehen vierseitige Prismen des Hydrates $K_2S + 5H_2O$, welche an der Luft zerfliessen, im Vacuum verwittern, indem 3 Mol. H_2O entweichen, und im Wasserstoffstrome bei Rothgluth alles Wasser abgeben[3]). Versetzt man die wässerige Lösung des Sulfids mit Alkohol, so scheidet sich das wasserhaltige Sulfid als Oel aus.

Die Lösung des Einfach-Schwefelkaliums ist farblos, wenn sie völlig frei ist von schwefelreicheren Sulfureten. Sie reagirt stark alkalisch und löst leicht Schwefel auf, indem höhere Sulfurete entstehen.

Der Luft ausgesetzt färbt sie sich gelb, indem zuerst Kalium allein oxydirt wird und Zweifach-Schwefelkalium sich bildet:

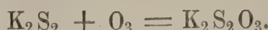


$$2K_2S + O + H_2O = 2KOH + K_2S_2.$$

---

[1]) Vgl. S. 32 u. 1 Abth. S. 551. — [2]) Pogg. Ann. **60**, 536. — [3]) Schöne, Pogg. Ann. **131**, 180. Bezüglich der Frage, ob das Monosulfid unzersetzt in Wasser löslich ist oder in Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat zerfalle, vergleiche 1. Abth., S. 586.

Das Zweifach-Schwefelkalium verwandelt sich dann durch Oxydation in unterschwefligsaures Kalium:



$$K_2S_2 + O_3 = K_2S_2O_3.$$

Durch Säuren wird die Lösung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und es findet keine Ausscheidung von Schwefel statt, wenn sie nicht gelb war:



$$K_2S + H_2SO_4 = H_2S + K_2SO_4.$$

Kaliumsulfhydrat.

Formel: KSH. — Moleculargewicht = 62·13.

Diese Verbindung wird in wasserfreiem Zustande gewonnen, wenn man Schwefelwasserstoffgas über kohlensaures Kalium leitet, welches in einer kleinen tubulirten Retorte, nachdem alle Luft aus derselben ausgetrieben ist, bis zum Glühen erhitzt und in dieser Temperatur bis zur vollständigen Zersetzung erhalten wird; Kohlensäure und Wasser entweichen:



$$K_2CO_3 + H_2S = 2KSH + CO_2 + H_2O.$$

Ebenso entsteht es beim Erhitzen von Kalium im Schwefelwasserstoffstrome unter Feuererscheinung:

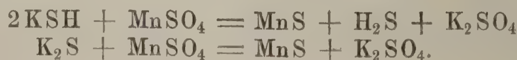


$$K_2 + 2H_2S = 2KHS + H_2.$$

Die Verbindung erscheint im geschmolzenen Zustande schwarz, wird aber beim Erkalten weiss und ist zerfliesslich. Sie repräsentirt in der Schwefelreihe das Kaliumhydroxyd in der Sauerstoffreihe, kann als Kaliumhydroxyd betrachtet werden, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Wird die auf vorhin angegebene Weise, nämlich durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung des Sulfhydrats im Wasserstoffstrome oder im Vacuum neben Chlorcalcium verdunstet, so erhält man farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle des wasserhaltigen Sulfhydrats, $2KSH, H_2O$ (Schöne). Sie reagiren alkalisch, sind zerfliesslich und verlieren bei 170 bis 200° das Krystallwasser.

Die Lösung des Sulfhydrats löst Schwefel auf, unter Entweichen von Schwefelwasserstoffgas, ein Beweis, dass die entstehenden höheren Sulfide sich nicht mit Schwefelwasserstoff verbinden. Dadurch unterscheidet sie sich von der Lösung des Sulfides, welche Schwefel ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff auflöst (siehe oben). Aus einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Mangan fällt die Lösung des Sulfhydrats Schwefelmangan, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, während die Lösung des Sulfides Fällung von Schwefelmangan ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas bewirkt:



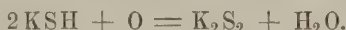
$$2KSH + MnSO_4 = MnS + H_2S + K_2SO_4$$
$$K_2S + MnSO_4 = MnS + K_2SO_4.$$

Zweifach-Schwefelkalium.

Kaliumbisulfid.

Formel: K_2S_2. — Moleculargewicht = 142·3.

In Lösung wird diese Verbindung erhalten, wenn man eine Lösung von Kaliumsulfhydrat in Weingeist an der Luft stehen lässt, bis sich dieselbe an der Oberfläche zu trüben anfängt, in Folge der Bildung von in der alkoholhaltigen Flüssigkeit unlöslichem unterschwefligsaurem Kalium. Es wird dann der Wasserstoff von 2 Mol. Sulfhydrat oxydirt, so dass geradeauf Bisulfid entsteht:



$$2KSH + O = K_2S_2 + H_2O.$$

Durch Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume kann das Bisulfid im festen Zustande erhalten werden (Berzelius). Es bildet sich auch beim Glühen von 2 Mol. saurem schwefelsaurem Kalium mit 7 Atomen oder mehr Kohle (Geiger), oder von 4 Mol. Kaliumcarbonat mit weniger als 7 Atomen Schwefel (Berzelius). — Säuren zersetzen die Lösung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel:



$$K_2S_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2S + S.$$

An der Luft oxydirt sich das Sulfid zu unterschwefligsaurem Kalium:



$$K_2S_2 + O_3 = K_2S_2O_3.$$

War die Lösung eine wässerige, so bleibt das Salz gelöst, war es eine alkoholische, so scheidet sich dasselbe aus.

Dreifach-Schwefelkalium.

Kaliumtrisulfid.

Formel: K_2S_3. — Moleculargewicht = 174·3.

Man erhält das Trisulfid im reinen Zustande, wenn man so lange Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes kohlensaures Kalium leitet, als sich noch ein durch Abkühlen nicht condensirbares Gas entwickelt (Berzelius). Es bildet sich dabei zuerst Kaliumsulfocarbonat als leichtflüssige rothe Masse:



$$2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2,$$

und diese zerfällt dann unter Abscheidung von Kohle zu dem schwer schmelzbaren Trisulfid:



$$K_2CS_3 = K_2S_3 + C.$$

Es ist im geschmolzenen Zustande schwarz, nach dem Erstarren gelbbraun.

Gemengt mit schwefelsaurem Kalium ist das Trisulfid in einer Schwefelleber enthalten, die durch Schmelzen von 4 Mol. reinem trocknem kohlen-

saurem Kalium und 10 Atomen Schwefel bei Glühhitze bis zum vollständigen Entweichen des Kohlensäuregases dargestellt wurde:



$$4K_2CO_3 + 10S = 3K_2S_3 + K_2SO_4 + 4CO_2.$$

Da sich das Trisulfid in Weingeist löst, das schwefelsaure Kalium darin unlöslich ist, so lässt sich eine Trennung beider durch dies Lösungsmittel herbeiführen.

Es entsteht ferner beim Glühen von Kaliumsulfat im Schwefelwasserstoffstrome. Es bildet sich dabei zuerst eine schmelzbare rothe Verbindung, K_4S_7, welche Berzelius als eine eigene Schwefelungsstufe auffasste. Schöne hat aber gezeigt, dass der Schwefelwasserstoff bei der Bildung der Verbindung in seine Elemente zerfällt, und das gebildete Kaliumtrisulfid in dem Schwefeldampfe Schwefel zurückhält. Bei starkem Glühen und raschem Gasstrome erhält man nahezu reines Trisulfid.

Säuren zersetzen die Lösung des Trisulfids unter Fällung von 2 Atomen Schwefel, und wird dieselbe an die Luft gestellt, so entsteht unterschwefligsaures Kalium und es scheidet sich 1 Atom Schwefel aus.

Vierfach-Schwefelkalium.

Kaliumtetrasulfid.

Formel: K_2S_4. — Moleculargewicht = 206·3.

Dies Sulfid entsteht, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes schwefelsaures Kalium so lange leitet, als sich noch Kohlensäuregas bildet. — Es wird auch erhalten, wenn man über das durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlensaurem Kalium und Schwefel bei Rothglühhitze dargestellte Gemenge von Fünffach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Kalium, im geschmolzenen Zustande, Schwefelwasserstoff leitet bis zur Zersetzung des schwefelsauren Kaliums:



$$3K_2S_5 + K_2SO_4 + 4H_2S = 4K_2S_4 + 4H_2O + 4S.$$

Neben schwefelsaurem Kalium bildet es sich beim Erhitzen eines Gemisches von kohlensaurem Kalium mit überschüssigem Schwefel auf 800°. Es ist nach Berzelius gelbbraun, nach Schöne schön rothbraun, und zerfällt über 800° in Kaliumtrisulfid und Schwefel. Mit 2 Mol. Krystallwasser wird das Tetrasulfid durch Verdampfen einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium, die mit der richtigen Menge Schwefel versetzt ist, im Vacuum erhalten. Es bildet dünne, orangerothe Blättchen, die in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich sind. Durch Zusatz von Alkohol (von 80° Tr.) zu der Lösung des Tetrasulfids wird ein bräunlichrothes Oel erhalten, das die Zusammensetzung $K_2S_4, 8H_2O$ besitzt.

Aus der Lösung fällen Säuren 3 Atome Schwefel, und durch Stehen an der Luft bildet sich darin unterschwefligsaures Kalium unter Ausscheidung von 2 Atomen Schwefel.

Fünffach-Schwefelkalium.

Kaliumpentasulfid.

Formel: K_2S_5. — Moleculargewicht = 238·3.

Dies schwefelreichste Sulfid bleibt stets zurück, wenn man eine der niedrigeren Schwefelungsstufen des Kaliums in einer Retorte mit überschüssigem Schwefel schmilzt und das Erhitzen bis zur Verflüchtigung des freien Schwefels fortsetzt, jedoch nach Schöne nicht über 600°. Es ist, so dargestellt, dunkelgelbbraun.

Gemengt mit unterschwefligsaurem oder schwefelsaurem Kalium wird dies Pentasulfid erhalten beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kalium mit dem gleichen Gewichte Schwefel (siehe Schwefelleber). Weingeist löst aus dem Gemenge das Pentasulfid mit Zurücklassung des unterschwefligsauren oder schwefelsauren Kaliums.

Die durch Kochen von Kalilauge mit überschüssigem Schwefel bereitete Schwefelleberlösung (siehe unterschweflige Säure und Schwefelleber) enthält ebenfalls das Pentasulfid neben unterschwefligsaurem Kalium, und digerirt man wässerige Lösungen der niederen Schwefelungsstufen des Kaliums mit überschüssigem Schwefel, so verwandeln sie sich in Lösungen dieser höchsten Schwefelungsstufe.

Die dunkelgelbbraune alkalische Lösung des Pentasulfids lässt auf Zusatz von Säuren oder beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas 4 Atome Schwefel fallen und gibt beim Stehen an der Luft unterschwefligsaures Kalium unter Ausscheidung von 3 Atomen Schwefel.

Schwefelleber (*Hepar Sulfuris alcalinum*). Durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kalium mit Schwefel erhält man, unter Entweichen der Kohlensäure, leberbraune Massen, die Schwefellebern, welche man früher für Verbindungen von Schwefel mit Kali hielt (daher der Name Schwefelkali, *Kali sulfuratum*), von denen aber jetzt bekannt ist, dass sie Gemenge sind von Kaliumsupersulfiden und unterschwefligsaurem oder schwefelsaurem Kalium.

Werden Schwefel und kohlensaures Kalium in gelinder Hitze zusammengeschmolzen, so deplacirt der Schwefel aus 3 Atomen Kali 3 Atome Sauerstoff, indem ein Sulfid des Kaliums sich bildet, und der deplacirte Sauerstoff vereinigt sich mit 2 Atomen Kalium und 2 Atomen Schwefel zu unterschwefligsaurem Kalium. Die Kohlensäure des kohlensauren Kaliums entweicht und verursacht starkes Aufschäumen. Welches Schwefelkalium entsteht, hängt im Allgemeinen von der Menge des Schwefels ab, z. B.:



$$3\,K_2CO_3 + 8\,S = 2\,K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3\,CO_2.$$

Wird die Temperatur, nachdem die Zersetzung in angegebener Weise erfolgt ist, bis zur Glühhitze gesteigert, so kommt schwefelsaures Kalium in die Masse, weil das unterschwefligsaure Kalium bei hoher Temperatur in Schwefelkalium und schwefelsaures Kalium zerfälllt:

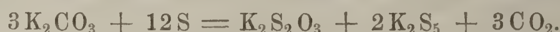


$$4\,K_2S_2O_3 = 3\,K_2SO_4 + K_2S_5.$$

Die officinelle Schwefelleber wird nach den Vorschriften der meisten Pharmacopoeen aus 1 Thl. kohlensaurem Kalium und $^1/_2$ Thl. Schwefel dargestellt. Je nachdem dieselbe zum inneren oder äusseren Gebrauche (zu Bädern) dienen soll, ist reines kohlensaures Kalium oder gereinigte oder rohe Pottasche vorgeschrieben und wird bestimmt, das Schmelzen entweder in einem irdenen Tiegel oder in einem gusseisernen Topfe oder Kessel auszuführen. Man wärmt langsam an, besonders wenn das kohlensaure Kalium nicht völlig trocken ist, und steigert die Temperatur allmälig, bis das Aufschäumen aufhört und die Masse ruhig schmilzt. Man giesst diese auf ein mit Oel abgeriebenes Blech aus, zerstösst sie, nach dem Erstarren, sofort in einem eisernen Mörser zu einem sehr grobkörnigen Pulver und bringt dasselbe sogleich in fest zu verschliessende Gläser, da es äusserst schnell an der Luft feucht wird.

Bei dem angegebenen Verhältnisse von kohlensaurem Kalium und Schwefel und bei Anwendung einer zum Schmelzen eben hinreichenden Temperatur ist die erhaltene Schwefelleber im Wesentlichen ein Gemenge von Kaliumtrisulfid und unterschwefligsaurem Kalium.

Erhitzt man auf dieselbe Weise gleiche Theile kohlensaures Kalium und Schwefel, so erfolgt die Zersetzung noch leichter, und die erhaltene Schwefelleber enthält anstatt des Trisulfids das Pentasulfid, K_2S_5:



$$3K_2CO_3 + 12S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_5 + 3CO_2.$$

Da zur Bildung von Pentasulfid auf 26 Thle. kohlensaures Kalium schon 24 Thle. Schwefel hinreichen, so bleibt bei Anwendung von gleichen Theilen kohlensaurem Kalium und Schwefel (besonders wenn gereinigte oder rohe Pottasche angewandt wird, welche fremde Salze enthalten, auch gewöhnlich nicht sehr trocken sind) etwas von dem Schwefel ausser Verbindung und verdampft oder verbrennt, denn das Pentasulfid lässt sich wohl mit kohlensaurem, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kalium zusammenschmelzen, nicht aber mit Schwefel.

Dass die Schwefelleber, wenn bei dem Schmelzen Rothglühhitze gegeben wurde, schwefelsaures Kalium enthält, in Folge der Zersetzung des unterschwefligsauren Kaliums, ist schon oben gesagt worden.

Die officinelle Schwefelleber muss eine geschmolzene leberbraune Masse darstellen, die sich in Wasser mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes auflöst. War bei der Bereitung derselben das Erhitzen nicht bis zum ruhigen Fliessen der Masse fortgesetzt worden, so bleibt gelber Schwefel ungelöst. Die Lösung muss braungelb sein und auf Zusatz einer Säure eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff liefern, unter Abscheidung von Schwefel. In schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verwandelt sich die Schwefelleber allmälig in unterschwefligsaures und schwefelsaures Kalium und wird also dadurch ganz unwirksam.

Die Schwefelleber wird als Arzneimittel, namentlich zu den sogenannten Schwefelbädern benutzt; sie diente früher zur Bereitung des *Sulfur praecipitatum*. Durch Behandeln mit Weingeist lässt sich aus ihr eine Lösung von Schwefelkalium darstellen; unterschwefligsaures und schwefelsaures Kalium bleiben ungelöst.

Trägt man in kochende Kalilauge so viel Schwefel ein, als sich auflöst, so erhält man ebenfalls eine Schwefelleberlösung, eine Lösung von Kaliumpentasulfid und unterschwefligsaurem Kalium.

Kalium und Selen, Tellur.

Selen verhält sich gegen Kalium im Allgemeinen wie Schwefel, aber die Verbindungen beider Körper sind bis jetzt nur wenig bekannt. Was wir darüber wissen, verdanken wir wesentlich Berzelius.

Das Kaliumseleniet, K_2Se, entsteht beim Erhitzen von selenigsaurem Kalium oder selensaurem Kalium unter Wasserstoffgas und beim Glühen der beiden Salze mit Kohle. Nach Wöhler und Dean [1]) verdampft man eine wässerige Lösung von selenigsaurem Kalium mit Kohlenpulver zur Trockne und erhitzt das Gemisch in einer Glasretorte. Die Reduction erfolgt unterhalb der Glühhitze unter Feuererscheinung, es bildet sich aber stets auch Mehrfach-Selenkalium, da es nicht gelingt, unterhalb der Reductionstemperatur alle Feuchtigkeit auszutreiben und das Wasser oxydirend wirkt [2]). Das erhaltene Selenkalium ist dunkelbraun, in dünnen Massen roth.

Schmilzt man Kalium mit überschüssigem Selen, so erfolgt chemische Vereinigung unter heftiger Reaction und Feuererscheinung. Die entstandene Verbindung ist geflossen stahlgrau, krystallinisch. Sie enthält mehr als 1 Atom Selen auf 2 Atome Kalium, löst sich in Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus welcher Säuren Selenwasserstoff entwickeln und Selen niederschlagen. — Erhitzt man Selen mit einem Ueberschusse von Kalium, so erfolgt die Vereinigung unter heftiger, explosionsartiger Reaction. Die so erhaltene Verbindung gibt mit Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung eine hellrothe Lösung.

Schmilzt man Selen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kalium, oder kocht man Kalilauge mit Selen, so entsteht ein der Schwefelleber analoges Gemenge von Selenkalium und selenigsaurem Kalium, welches durch Säuren unter Entwickelung von Selenwassertoffgas und Ausscheidung von Selen zersetzt wird. Die mit kohlensaurem Kalium erhaltene Masse gibt mit wenig Wasser eine Lösung, aus welcher, vorausgesetzt, dass nicht überschüssiges kohlensaures Kalium vorhanden ist, durch mehr Wasser Selen ausgeschieden wird. Die Lösung enthält dann ein niedrigeres Seleniet des Kaliums.

---

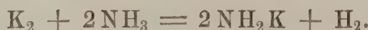
[1]) Ann. Chem. Pharm. **97**, 5. — [2]) Rathke, Ann. Chem. Pharm. **152**, 211.

Alle Lösungen von Selenkalium werden beim Stehen an der Luft unter Ausscheidung von Selen zersetzt.

Kalium und Tellur verbinden sich ebenfalls direct, wenn man dieselben zusammen im Wasserstoffgase erhitzt. Das Tellurkalium ist kupferfarbig, krystallinisch, spröde und in Wasser (ohne Entwickelung von Wasserstoff) leicht löslich. Auch durch Glühen von telluriger Säure mit Kalihydrat und Kohle bildet sich Tellurkalium (vergl. 1. Abth., S. 820 u. f.).

Kalium und Stickstoff, Phosphor, Arsen.

Kalium und Stickstoff. — Es sind die beiden Verbindungen NH_2K und NK_3 bekannt, von welchen die erstere Kaliumamid, die zweite Kaliumnitrid genannt wird. Erwärmt man Kalium im trocknen Ammoniakgase mässig, so wird, nach Gay-Lussac und Thénard, eine anfangs gelbliche, dann olivengrüne geschmolzene Masse gebildet, die nach dem Erkalten krystallinisch dunkelolivengrün, an den Kanten braun ist und im Wesentlichen aus Kaliumamid besteht. Baumert und Landolt[1]), welche das Kalium nach Geuther's und Beilstein's Vorgange in einem Glaskölbchen, unter fortwährendem Umschwenken über einer kleinen Spirituslampe, erwärmten, erhielten eine tiefblaue, bei durchfallendem Lichte grüne Flüssigkeit, die leicht zu einer gelblichbraunen oder fleischfarbenen, in dünnen Schichten weissen Masse erstarrte. Das Kölbchen, von 50 ccm Capacität, wurde mit einem Korke geschlossen, durch welchen zwei Glasröhren gingen, zum Zuleiten und Wegführen des Gases. Nachdem es mit Ammoniakgas gefüllt war, wurde das Kalium aus einer Röhre, mittelst eines Stempels, möglichst schnell in dasselbe gedrückt, der Kork wieder aufgesetzt, die etwa eingedrungene Luft durch Ammoniakgas verdrängt und nun das Kölbchen wie angegeben erwärmt. Das Kalium breitete sich mit silberglänzender Fläche aus, es zeigten sich an einzelnen Stellen tiefblaue Streifen oder Tropfen, welche allmälig zusammenflossen. Sobald das auf der Flüssigkeit schwimmende Metall vollständig verschwunden war, wurde die Flamme entfernt und noch bis zum Erkalten Ammoniakgas durch das Kölbchen geleitet. Die entstandene Verbindung zog sich beim Erstarren so bedeutend zusammen, dass sie sich leicht vom Glase ablösen liess. Es gelang nach einiger Uebung, in einer Stunde 20 bis 30 g der Verbindung darzustellen, für welche Baumert und Landolt die schon früher gegebene Formel KH_2N bestätigten. Das Kalium verdrängt also aus 1 Mol. Ammoniak 1 Atom Wasserstoff und tritt an dessen Stelle:



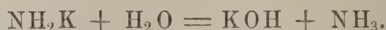
$$K_2 + 2NH_3 = 2NH_2K + H_2.$$

Die Verbindung leitet die Elektricität nicht. Etwas über 100° C. erhitzt schmilzt sie; in höherer Temperatur gibt sie Ammoniakgas aus, theilweise zerlegt in Wasserstoffgas und Stickstoffgas; der Rückstand ist Stickstoffkalium (siehe dies). In Sauerstoffgas geschmolzen, verbrennt sie unter Funkensprühen und unter Abscheidung von Stickstoffgas zu Kalihydrat; auch an der Luft verbrennt sie bei Glühhitze lebhaft. Mit Wasser

---

1) Ann. Chem. Pharm. **111**, 1.

erhitzt sie sich oft bis zur Entzündung; es entstehen Kalihydrat und Ammoniak:



$$NH_2K + H_2O = KOH + NH_3.$$

An der Luft zerfällt sie ebenfalls unter Bildung von Kalihydrat und Ammoniak; sie muss deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden.

Beim Erhitzen bis zur Rothgluth zerfällt das Kaliumamid in Ammoniak und Stickstoffkalium, welches letztere zurückbleibt:



$$3NH_2K = NK_3 + 2NH_3.$$

Das Ammoniak wird theilweise in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Das Stickstoffkalium oder Kaliumnitrid ist grünschwarz oder grauschwarz, leitet die Elektricität sehr gut, entzündet sich an der Luft leicht von selbst und verbrennt mit rother Flamme zu Kali, indem Stickstoff frei wird. Mit Wasser gibt es, unter starkem Aufbrausen, Kalihydrat und Ammoniak:



$$NK_3 + 3H_2O = NH_3 + 3KOH.$$

In der Wärme vereinigt es sich mit Phosphor und Schwefel zu sehr entzündlichen Gemischen, welche, in Wasser gebracht, Ammoniak und resp. Phosphorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff entwickeln.

Kalium und Phosphor. — Erhitzt man Kalium mit Phosphor in einem sauerstofffreien Gase (Stickstoffgas, Wasserstoffgas), so erfolgt die Vereinigung der beiden Elemente unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist chocoladenbraun (Gay-Lussac[1]). Erhitzt man Kalium in einem Glaskölbchen mit überschüssigem Phosphor in einem Strome von trocknem Wasserstoffgase bis zur Feuererscheinung und bis zur Entfernung des ausser Verbindung gebliebenen Phosphors, so erhält man krystallinisches kupferrothes metallglänzendes Phosphorkalium (H. Rose). — Schmilzt man Phosphor mit Kalium unter Steinöl zusammen, so kocht dies im Augenblicke der Vereinigung heftig auf und es entsteht eine dunkelgelbe, aufgequollene Masse von Phosphorkalium, welche das Oel hartnäckig zurückhält (Magnus[2]). — Ein schwarzes, pulverförmiges Phosphorkalium erhält man nach Vigier[3]) auf folgende Weise. Man bringt Phosphor in gut entwässertes Steinöl oder Benzol, erwärmt gelinde, setzt allmälig kleine Kaliumkügelchen zu, zerdrückt die sich bildende feste Masse mittelst eines Spatels, entfernt nach dem Abgiessen des Steinöls oder Benzols den freien Phosphor durch Aufgiessen von Schwefelkohlenstoff, wäscht das zurückbleibende Phosphorkalium wiederholt mit Schwefelkohlenstoff ab und trocknet es im Wasserbade in einem Strome Wasserstoffgas.

Das Phosphorkalium verbrennt, wenn es an der Luft erhitzt wird, zu phosphorsaurem Kalium und gibt mit Wasser: Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsaures Kalium und starren Phosphorwasserstoff. Das nach Vigier dargestellte dient zur Bereitung von phosphorhaltigen organischen Verbindungen.

---

[1]) Pogg. Ann. **12**, 547. — [2]) Pogg. Ann. **17**, 517. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 331.

Auch mit Arsen, Antimon und Wismuth lässt sich das Kalium vereinigen. Arsenkalium wird aus den Elementen selbst unter starker Wärmeentwickelung, oder durch Erhitzen von Kalium in Arsenwasserstoff gebildet, Antimon- und Wismuthkalium durch Erhitzen der Elemente mit kohlensaurem Kalium oder Weinstein erhalten (vergl. 2. Abth., S. 450, 453, 548).

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums.

Die quantitative Bestimmung des Kaliums, resp. des Kalis, in seinen Verbindungen ist nach der Natur der Verbindungen verschieden, richtet sich nach den Körpern, welche mit dem Kalium oder dem Kali verbunden sind.

Lassen sich aus den Verbindungen direct oder indirect schwefelsaures Kalium oder Chlorkalium darstellen, durch Behandeln mit Schwefelsäure oder Salzsäure, oder auf andere Weise, so wird die Verwandlung der Verbindungen in schwefelsaures Kalium oder Chlorkalium bewerkstelligt und aus deren Menge die Menge des Kalis resp. Kaliums berechnet. 100 Thle. schwefelsaures Kalium zeigen 54·08 Thle. Kali, 44·9 Thle. Kalium an 100 Thle. Chlorkalium 63·167 Thle. Kali, 52·5 Thle. Kalium.

Alle Kaliumsalze der flüchtigen Säuren oder der Säuren, welche durch Schwefelsäure zersetzt werden, können z. B. auf diese Weise, nämlich durch Behandeln mit Schwefelsäure, in schwefelsaures Kalium verwandelt werden. Da ein Ueberschuss an Schwefelsäure angewandt werden muss, um der vollständigen Zersetzung sicher zu sein, so bleibt beim Eindampfen und Erhitzen im Tiegel das schwefelsaure Kalium mit mehr oder weniger saurem Salze gemengt zurück, das in neutrales Salz umgewandelt werden muss. Es geschieht dies dadurch, dass man den Rückstand im Tiegel unter Zusatz von kohlensaurem Ammonium wiederholt glüht. Auch in Verbindungen des Kaliums mit Körpern, welche durch Schwefelsäure beseitigt werden, lässt sich so der Gehalt an Kalium bestimmen.

Ist es möglich, die Kaliumverbindungen durch Behandeln mit Salzsäure in Chlorkalium zu verwandeln, so ist die Anwendung dieser Säure bequemer, wenn auch nicht genauer, als die der Schwefelsäure, weil jeder Ueberschuss derselben beim Erhitzen weggeht. Das rückständige Chlorkalium darf nur mässig und im bedeckten Tiegel geglüht (geschmolzen) werden, da es im Luftstrome leicht verdampft.

Kohlensaures Kalium kann durch Erhitzen mit Salmiak (Chlorammonium) in Chlorkalium verwandelt werden, indem kohlensaures Ammonium weggeht. Die Anwendung des Salmiaks, anstatt der Salzsäure, hat hier den Vortheil, dass das lästige, leicht Verlust herbeiführende Aufbrausen vermieden wird. Da die Kaliumsalze der organischen Säuren beim Glühen zersetzt werden, mit Zurücklassung eines Gemenges von kohlensaurem Kalium und Kohle, so glüht man dieselben, zieht aus dem Rückstande das kohlensaure Kalium mit Wasser aus, gibt zu der Lösung Salmiak, dampft sie ein und glüht den Rückstand. Ausser kohlensaurem Kalium werden auch manche andere Kaliumsalze durch wiederholtes Erhitzen mit Salmiak so zersetzt, dass Chlorkalium zurückbleibt, z. B. arsensaures und

antimonsaures Kalium, es entstehen dabei die flüchtigen Chloride des Arsens und Antimons.

Von der Bestimmung des Kalis im Aetzkali, in der Kalilauge und im kohlensauren Kalium, für technische Zwecke, durch das alkalimetrische Verfahren ist Seite 82 und 215 die Rede gewesen; von der Prüfung des Salpeters Seite 149 u. ff.

Zur Bestimmung des Kaliums im phosphorsauren Kalium muss die Phosphorsäure durch ein Fällungsmittel entfernt werden. Man kann dazu essigsaures Blei anwenden. Die von dem phosphorsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen essigsaures Kalium, welches dann durch Schwefelsäure oder Salzsäure in schwefelsaures Kalium oder Chlorkalium zu verwandeln ist, oder aus welchem durch Glühen erst kohlensaures Kalium, aus diesem dann durch Salmiak Chlorkalium dargestellt wird.

Borsaures Kalium behandelt man mit Schwefelsäure und Flusssäure; es hinterbleibt schwefelsaures Kalium und es entweicht Fluorbor. Auf gleiche Weise kann kieselsaures Kalium analysirt werden, wobei Fluorsilicium entweicht, indess lässt sich hier die Kieselsäure auch durch Behandeln mit Salzsäure und Eindampfen entfernen und Chlorkalium erhalten.

In vielen Fällen ist es zweckmässig, das Kalium aus seinen Verbindungen als Kaliumpatinchlorid abzuscheiden und aus dessen Gewicht dann die Menge des Kaliums oder Kalis zu berechnen. 100 Kaliumplatinchlorid entsprechen 30·54 Chlorkalium, 16·02 Kalium, 19·29 Kali. Man bringt die Verbindung in Lösung, gibt zu der Lösung eine reichliche Menge einer möglichst neutralen Lösung von reinem Platinchlorid, dampft im Wasserbade zur Syrupsconsistenz (nicht zur Trockne) ein, setzt Weingeist von 80 Procent hinzu, lässt einige Zeit stehen, bringt das ungelöst bleibende Kalium-Platinchlorid auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Weingeist oder einem Gemische von Weingeist und Aether aus, trocknet bei 110^0 und wägt. Zur Controle kann man nach dem Wägen das Kalium-Platinchlorid durch Glühen im Wasserstoffstrome zersetzen (wobei das Filter verbrannt wird), mit Wasser ausziehen und das hinterbleibende Platin wiegen. — Das Verfahren verlangt, wenn es genaue Resultate geben soll, dass ausser Kalium-Platinchlorid nicht auch andere in Weingeist unlösliche Verbindungen entstehen oder vorhanden sind. Man wird sonst genöthigt, Wasser anstatt des Weingeistes anzuwenden, was die Genauigkeit beeinträchtigt, da Kalium-Platinchlorid in Wasser nicht unlöslich ist. Am besten ist es, wenn sich das Kalium als Chlorkalium in der zu fällenden Lösung befindet, man trachtet deshalb dahin, dass dies der Fall sei, wo nicht, muss man etwas Salzsäure zusetzen.

In den Verbindungen des Kaliums mit solchen Körpern, welche sich bequemer und genauer als das Kalium quantitativ bestimmen lassen, bestimmt man diese in einer gewogenen Menge der Verbindung; die Menge des Kaliums ergibt sich dann aus dem Gewichtsunterschiede.

Die Scheidung des Kaliums, resp. Kalis, von anderen Alkalimetallen resp. Alkalien, wird später, am Ende der Gruppe der Alkalimetalle besprochen werden.

Rubidium.

Literatur: Bunsen und Kirchhoff, Pogg. Ann. **113**, 342; **119**, 1; Ann. Chem.. Pharm. **122**, 347; **125**, 367. — L. Grandeau, Compt. rend. **53**, 1100; **54**, 450 u. 1057; Ann. chim. phys. [3] **67**, 155. — Allen, J. pr. Chem. **88**, 81; **87**, 480. — J. Piccard, J. pr. Chem. **86**, 449. — Th. Reissig, Ann. Chem. Pharm. **127**, 33. — Redtenbacher, Wiener acad. Anz. f. 1865, 39; J. pr. Chem. **95**, 148. — Heintz, Ann. Chem. Pharm. **134**, 129. — R. Böttger, Ann. Chem. Pharm. **127**, 368; **128**, 240. — A. Schrötter, Wien. Akad. Ber. **50**, 268. — Stolba, J. pr. Chem. **99**, 49; Dingl. pol. J. **197**, 336; **198**, 225; Böhm. Ges. d. Wiss. Ber. Juli 1878. — R. Godeffroy, Ann. Chem. **181**, 176.

Zeichen Rb. — Atomgewicht = 85·4.

Das Rubidium ist das zweite der von Bunsen und Kirchhoff durch die Spectralanalyse entdeckten Metalle. Es hat den Namen von zwei dunkelrothen Linien erhalten, welche seine Verbindungen im Spectrum zeigen. Das Wort *rubidus* wurde von den Alten für das dunkelste Roth gebraucht.

Da das Metall alle Eigenschaften eines Alkalimetalles, sein Oxyd, das Rubidion, die Eigenschaften eines Alkalis hat, so können beide aus den bei Kalium angegebenen Gründen in der Natur im freien Zustande nicht vorkommen.

Das Rubidium gehört zu den verbreitetsten Metallen, ist aber bis jetzt noch nirgends in bedeutender Menge angetroffen worden. Wir kennen noch kein Mineral, das den Namen eines Rubidium-Minerals verdiente. Das Rubidium ist ein gewöhnlicher Begleiter des Kaliums, das heisst, wo sich Verbindungen dieses Metalls finden, kommt meistens auch Rubidium in entsprechender Verbindung vor, indess stets in weit geringerer Menge. Neben ihm ist häufig zugleich Caesium vorhanden, aber in der Regel in noch geringerer Menge. Auch Thallium, das in mancher Hinsicht den Alkalimetallen gleicht, wird bisweilen in Spuren neben ihm angetroffen. Da nun das Kalium fast immer von Natrium begleitet ist, auch Lithium sich nicht selten mit ihm findet, so kommen oft alle Alkalimetalle und Thallium zusammen vor.

Bunsen und Kirchhoff fanden das Rubidium zuerst 1861 im Lepidolith von Penig (Sachsen); später fand es Bunsen im Lepidolith von Rozena (Mähren); Allen im Lepidolith von Hebron in Maine (Nord-

amerika), Schrötter im Lithionglimmer von Zinnwald. In allen diesen Lithionglimmern ist das Rubidium von bald sehr kleinen, bald erheblicheren Mengen von Caesium begleitet. Die Menge beider beträgt durchschnittlich etwa $1/_2$ Proc., nach Bunsen soll es aber Lepidolithe geben, welche mehr als 1 Proc. Rubidium enthalten. Selbstverständlich fehlen die anderen Alkalimetalle nicht. Rubidium ist ferner nachgewiesen neben Caesium, im Carnallit von Stassfurt, im Melaphyr (oder Gabbro) von Norheim bei Kreuznach und von der Pfalz, im Petalit von Utö, im Feldspathe von Carlsbad (von Erdmann) und im finnländischen Triphylin.

Wie verbreitet das Rubidium ist, ergibt sich aus seinem Vorkommen in der Asche vieler Pflanzen; es macht also einen Bestandtheil der cultivirbaren Erdschicht, der Ackererde, aus. Grandeau fand es in der Asche von Taback, Kaffee, Thee; Than in der Asche von Eichenholz; Erdmann in verschiedenen Sorten Pottasche. Als Grandeau[1]) die Mutterlaugen und Rückstände der Salpeterraffinerie in Paris untersuchte, ergab sich darin ein verhältnissmässig reicher Gehalt an Chlorrubidium (0·3 bis 0·6 Proc., also im Kilogramm 3 bis 6 g). Er forschte nach, woher das Rubidium stamme. Der in der Raffinerie verarbeitete Salpeter war durch Zersetzung von Natriumsalpeter (Chilesalpeter) mit Chlorkalium gewonnen. Der Natriumsalpeter erwies sich frei von Rubidium, dies musste also vom Chlorkalium herrühren. Es war zweierlei Chlorkalium verwandt worden, aus der Mutterlauge des Meerwassers und aus Rübenmelassen - Schlempe (S. 87). In der Mutterlauge des Meerwassers war kein Rubidium zu finden, wohl aber fand es sich reichlich in der Lauge aus den calcinirten Rückständen der Schlempe der Rübenmelasse und der daraus bereiteten Pottasche. So stammte also das Rubidium der Salpetermutterlauge aus den Zuckerrüben her. Die Rübenpottasche enthielt im Kilogramm gegen 2 g Chlorrubidium, die letzte Mutterlauge von deren Bereitung sogar an 5 g. Lefebvre berechnet die Menge Chlorrubidium, welche von einer Hectare Land zu Corbehem jährlich mit den Rüben gewonnen wird, zu 224 g. Er nimmt nämlich den Ertrag an Rüben zu 40 000 kg an, die Ausbeute an Pottasche daraus zu 128 kg und den Gehalt an Chlorrubidium in 1 kg der Pottasche zu 1·75 g.

Sehr häufig kommt Rubidium, und zwar als Chlorid, in verschiedenen Mineralwässern vor, namentlich aber in Sodawässern, fast immer zugleich mit Chlorcaesium. Unter anderen ist es gefunden worden in den Soolen von Dürkheim (Bunsen), von Ebensee (Redtenbacher), von Aussen (Schrötter), von Nauheim (Böttger), von Villefranche (Grandeau). In den Mutterlaugen der Soolen concentrirt sich begreiflich das Chlorrubidium (auch Chlorcaesium), ebenso in dem aus den Mutterlaugen erhaltenen Salze. Das Abraumsalz des Stassfurter Steinsalzlagers ist die eingetrocknete Mutterlauge einer Salzsoole, eines Salzwassers; in dem darin vorkommenden Carnallit fand Erdmann sowohl Chlorrubidium als auch Chlorcaesium. Es ist gänzlich überflüssig, alle die Mineralwässer aufzuführen, in denen man bis jetzt Chlorrubidium, meist in Spuren, nachgewiesen hat; verhältnissmässig reich ist das Wasser von Bourbonnes-les-Bains, da es, nach Grandeau, im Liter 0·019 g Chlorrubidium und 0·032 g Caesium enthält.

---

[1]) J. pr. Chem. 85, 460; auch 86, 253.

Verarbeitung der rubidiumhaltigen Materialien auf reines Rubidiumsalz.

Wenn nicht schon eine Lösung oder Salzmasse vorliegt, worin nur Salze der Alkalimetalle enthalten sind, und zwar ausschliesslich Chloride oder doch überwiegend diese, also z. B. Mutterlaugen, so besteht die nächste Arbeit darin, auf eine solche Lösung hinzuarbeiten; so z. B. wenn Lithionglimmer verarbeitet werden sollen. Im Allgemeinen wird dann ganz so operirt, wie für die Gewinnung von reinem Lithiumsalz aus Lithiummineralien, das heisst, es werden alkalische Erden, Erden u. s. w., eventuell die Kieselsäure, beseitigt (vergl. bei Lithium). So vollständig aber für die Erzielung von reinem Lithiumsalz die Magnesia und der Kalk fortgeschafft werden müssen, so wenig kann in unserem Falle ein Rückhalt an Salzen dieser Basen schaden. Sind durch die vorbereitende Arbeit Ammoniumsalze in die erhaltene Lösung der Salze der Alkalimetalle gekommen, so müssen diese durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes entfernt werden.

Was sich Allgemeines über die nun kommenden Arbeiten sagen lässt, ist in dem Folgenden enthalten. Zu der Salzlösung wird eine Lösung von Platinchlorid gegeben; es entsteht ein gelber Niederschlag, ein Gemenge von Kalium-Platinchlorid, Rubidium-Platinchlorid und meistens auch Caesium-Platinchlorid, da Caesium in der Regel vorhanden ist. Chlornatrium und Chlorlithium werden nicht durch Platinlösung gefällt, bleiben also in Lösung.

Von den drei ausgeschiedenen Platindoppelsalzen ist das Kaliumsalz das am wenigsten schwer lösliche, diesem folgt das Rubidiumsalz, das Caesiumsalz ist das am meisten schwer lösliche. Auf dem verschiedenen Grade der Schwerlöslichkeit der Doppelsalze beruht es nun, dass man nicht nöthig hat, die ganze Menge des in der Salzlösung immer sehr überwiegend vorhandenen Kaliums als Platinsalz zu fällen, um alles Rubidium (und Caesium) in den Niederschlag zu bringen, und dass man die drei Platinsalze von einander zu trennen vermag.

Wenn man nämlich der Salzlösung eine kleine, zur vollständigen Fällung des Chlorkaliums, Chlorrubidiums und Clorcaesiums lange nicht ausreichende Menge von Platinchlorid zusetzt, so enthält der entstehende Niederschlag die Platinsalze der drei Chloride nicht in dem Verhältnisse, in welchem diese in der Lösung vorkommen, sondern er enthält relativ mehr von dem schwerer löslichen Rubidiumsalze und Caesiumsalze. Bei Anwendung einer gewissen Menge von Platinchlorid muss daher alles Rubidium und Caesium früher in den Niederschlag eingehen, als das Kalium vollständig gefällt ist. Es ist am besten, die Fällung wiederholt mit kleinen Mengen der Platinlösung zu bewerkstelligen, man kann dann, wie sich unten zeigen wird, das Platin der einen Fällung immer wieder zur folgenden Fällung benutzen.

Die Löslichkeit des Kalium-Platinchlorids und des Rubidium-Platinchlorids (noch mehr des Caesium-Platinchlorids) ist so verschieden, dass eine Fällung von Rubidium-Platinchlorid entsteht, wenn man eine Lösung von Kalium-Platinchlorid zu einer Lösung von Chlorrubidium gibt, dass

also eine Umsetzung stattfindet. Man sollte daher meinen, es müsse aus der obigen Salzlösung nur Rubidium-Platinchlorid (und Caesiumsalz) gefällt werden, wenn man zur Fällung nicht eine Lösung von Platinchlorid, sondern eine Lösung von Kalium-Platinchlorid verwendete. In Wirklichkeit verhält es sich indess anders; es geht stets auch Kalium-Platinchlorid in den Niederschlag ein, da dies in salzhaltigem Wasser weniger löslich ist als in salzfreiem Wasser. Indess kann die Fällung mit Kalium-Platinchlorid doch Vortheile bringen, die Arbeit abkürzen.

Am bequemsten und sichersten wird der Zweck, eine an Kalium-Platinchlorid möglichst arme Fällung zu erhalten, auf folgende Weise erreicht. Man gibt zu der Salzlösung nur etwa soviel Platinchloridlösung, als zur vollständigen Verwandlung des Chlorrubidiums (und Chlorcaesiums) in Platindoppelsalz erforderlich ist. Ungeachtet der Anwendung dieser beschränkten Menge von Platinchlorid besteht der entstehende Niederschlag nicht aus Rubidium- (und Caesium-) Platinchlorid allein, sondern er enthält zugleich Kalium-Platinchlorid, während eine entsprechende Menge Chlorrubidium (und Chlorcaesium) in der Lösung bleibt (siehe oben). Wenn man nun aber die Lösung mit dem Niederschlage längere Zeit erwärmt, oder kocht, so erfolgt Umsetzung des Kalium-Platinchlorids und Chlorrubidiums (auch Chlorcaesiums) zu Rubidium- (auch Caesium-) Platinchlorid und Chlorkalium. Wird nicht zuviel Platinchloridlösung zur Fällung verwandt, so bleiben in dem Niederschlage, nachdem er in der Lösung erwärmt oder gekocht ist, nur noch kleine Mengen von Kalium-Platinchlorid. Wieviel von der Platinlösung zu nehmen ist, ermittelt man durch einen oder zwei Probeversuche, mit gewogenen Mengen Salzlösung und Platinlösung. Man operirt wie angegeben und sieht zu, ob der Niederschlag viel oder wenig Kalium-Platinchlorid enthält. Wie dies zu erkennen, wird sich unten zeigen. Will man Probeversuche nicht machen, so nimmt man zur Fällung verhältnissmässig wenig Platinchloridlösung und wiederholt die Fällung, wenn die Beschaffenheit des erhaltenen Niederschlags zeigt, dass noch Chlorrubidium (und Chlorcaesium) ungefällt geblieben ist, das heisst, wenn der Niederschlag sich sehr arm an Kalium-Platinchlorid erweist.

Hat man nun aus der Salzlösung, durch Fällung auf die eine oder andere Weise, einen Niederschlag von Rubidium-Platinchlorid und Kalium-Platinchlorid, eventuell auch Caesium-Platinchlorid erhalten, so macht es die grössere Löslichkeit des Kaliumsalzes möglich, dasselbe von dem Rubidiumsalze und Caesiumsalze vollständig zu trennen. Kocht man nämlich den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, so wird das Kalium-Platinchlorid gelöst, so dass schliesslich nur Rubidium-Platinchlorid oder ein Gemenge von diesem und Caesium-Platinchlorid zurückbleibt. Als Anhaltspunkt für die Beurtheilung, wann mit dem Auskochen aufgehört werden kann, dient die Farbe der Auskochungen. Das Kalium-Platinchlorid, das tiefstgelbe der drei Doppelchloride, gibt eine orangegelbe Lösung, also Auskochung; das Rubidium-Platinchlorid gibt eine reingelbe Lösung, das Caesium-Platinchlorid eine noch heller gelbe Lösung. Das Auskochen muss also wiederholt werden, so lange die Auskochungen dunkelgelb sind. Die Farbe der Auskochungen belehrt natürlich auch zugleich darüber, ob bei der Fällung Platinlösung in hinreichender Menge angewandt wurde, z. B. bei den oben erwähnten Probeversuchen. Wie sehr

verschieden die Löslichkeit der drei Doppelchloride ist, ergibt sich aus der folgenden Tabelle, welche die Löslichkeit dieser Platinsalze in 100 Thln. Wasser bei verschiedenen Temperaturen angibt.

Temperatur	Kaliumsalz	Rubidiumsalz	Caesiumsalz
0° C.	0·74	0·134	0·024
10° „	0·90	0·154	0·050
20° „	1·12	0·141	0·079
30° „	1·41	0·145	0·110
40° „	1·76	0·166	0·142
50° „	2·17	0·203	0·177
60° „	2·64	0·253	0·213
70° „	3·19	0·329	0·251
80° „	3·79	0·417	0·291
90° „	4·45	0·521	0·332
100° „	5·13	0·634	0·377

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass bei dem Auskochen mit Wasser sich nicht ausschliesslich das Kalium-Platinchlorid löst, sondern dass auch von den anderen beiden, schwerer löslichen Platinsalzen etwas in Lösung geht, dass also aus der Lösung noch Rubidium-Platinchlorid zu gewinnen ist und, wenn Caesium vorhanden, auch Caesium-Platinchlorid.

Ist nach Entfernung des Kalium-Platinchlorids durch Auskochen der Rückstand nicht allein Rubidium-Platinchlorid, sondern ein Gemenge von diesem und Caesium-Platinchlorid, so lässt sich begreiflich durch fortgesetztes Auskochen das Rubidiumsalz lösen, so dass das schwerer lösliche Caesiumsalz zurückbleibt, aber es geht dabei sehr viel Caesiumsalz in die Auskochungen ein. Deshalb werden andere Wege zur Trennung des Rubidiums vom Caesium eingeschlagen, wenn beide gemeinschaftlich in dem Platin-Niederschlage vorkommen.

Das Platinsalz, welches nach möglichster Beseitigung des Kalium-Platinchlorids zurückbleibt — ein spectralanalytischer Versuch, mit dem Platinsalze angestellt, belehrt am sichersten über die Entfernung des Kaliumsalzes —, reducirt man durch Wasserstoffgas (statt dessen nach Böttger auch Leuchtgas dienen kann), bei nicht höherer, als eben erforderlicher, unter der Glühhitze liegender Temperatur. Die Reduction wird entweder in einer Glasröhre, oder in einem Tiegel oder einem kleinen Kolben ausgeführt. Der Wasserstoff entzieht dem Platinchloride das Chlor, es geht Chlorwasserstoffsäuregas weg und ein schwarzes Gemenge von Platin und Chlorrubidium, eventuell auch Chlorcaesium, bleibt zurück. Kommen diese Salze bei der Reduction zum Schmelzen, so überziehen sie den nicht reducirten Theil des Platinsalzes, und die Reduction wird unvollständig; deshalb die Mässigung der Temperatur. Durch Behandeln des schwarzen Gemenges mit Wasser löst man die Chloride, die Lösung verdampft man.

Ob das Chlorrubidium von Chlorcaesium begleitet ist, zeigt die Spectralanalyse, zu welcher schon das Platinsalz dienen kann. Das Caesium gibt im Spectrum zwei sehr ausgezeichnete blaue Linien (Vgl. Seite 276).

Die Methoden, welche man zur Trennung des Rubidiums vom Caesium empfohlen und angewandt hat, sind mehrfach verschiedener Art. Die eine Methode, sie rührt von Bunsen[1]) her, gründet sich auf die Löslichkeit des kohlensauren Caesiums in Alkohol, die Unlöslichkeit des kohlensauren Rubidiums in diesem Lösungsmittel. Man verwandelt die Chloride in Schwefelsäuresalze, entfernt die Schwefelsäure durch Barythydrat, dampft die entstandene Lösung von Rubidiumhydroxyd und Caesiumhydroxyd mit kohlensaurem Ammonium in einer Silberschale ein, trocknet den Rückstand scharf aus, behandelt ihn mit Wasser, filtrirt die Lösung von den kleinen Mengen vorhandenen kohlensauren Baryums ab, dampft abermals ein und zieht das vollständig entwässerte und fein gepulverte Salz so oft mit kochendem absolutem Alkohol aus, bis das zurückbleibende Rubidiumsalz nicht mehr die blauen Caesiumlinien zeigt. Der Alkohol löst mit dem Caesiumsalze etwas Rubidiumsalz auf, das erstere ist also auf diese Weise nicht völlig rein zu erhalten.

Allen[2]) benutzt zur Trennung der beiden Metalle die ungleiche Löslichkeit ihrer sauren Weinsäuresalze. Das zweifach weinsaure Rubidium ($Rb\,H\,C_4H_4O_6$) bedarf nämlich, um gelöst zu werden, achtmal so viel Wasser, als das zweifach weinsaure Caesium. Man neutralisirt das Gemisch der Kohlensäuresalze der beiden Alkalien (das aus den Chloriden, wie eben gelehrt, gewonnen ist) mit Weinsäure, fügt dann noch eben soviel der Säure hinzu, als zur Neutralisation nöthig war, und verdampft die Lösung, bis sie bei 100° C. fast gesättigt ist. Es krystallisirt beim Erkalten überwiegend Rubidiumsalz aus, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird dies Salz frei von Caesiumsalz erhalten. Natürlich bleibt Rubidiumsalz in den Mutterlaugen, aber, wie schon hier gesagt werden mag, es ist möglichst aus diesen nach und nach alles Rubidiumsalz durch Krystallisation zu entfernen, so dass reines Caesiumsalz resultirt (siehe Caesium).

Die Methode Allen's lässt sich vortheilhaft mit einer Scheidungsmethode von Bunsen verbinden, welche den Zweck hat, reines Caesiumsalz zu erzielen. Diese Methode gründet sich auf die Zerfliesslichkeit des neutralen weinsauren Caesiums und ist selbst für geringe Mengen Material anwendbar. Nachdem man in einer Probe der gemengten Chloride den Chlorgehalt bestimmt und daraus die Menge des Rubidiums und Caesiums berechnet hat (indirecte Analyse, vergl. bei Natrium, Bestimmung und Trennung desselben), werden die Chloride in Kohlensäuresalze umgewandelt. Zu der Lösung dieser wird etwas mehr Weinsäure gegeben, als erforderlich ist, um das kohlensaure Rubidium in zweifach weinsaures Rubidium, das kohlensaure Caesium in neutrales weinsaures Caesium zu verwandeln, und die Lösung zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Salzmasse wird zerrieben, in einen Trichter gebracht, in welchem sich ein Papierfilterchen als Verschluss befindet, und in einer sehr feuchten Atmosphäre sich selbst überlassen. Das zerfliessende neutrale Caesiumsalz tropft ab, das luftbeständige saure Rubidiumsalz bleibt in dem Trichter zurück, natürlich caesiumhaltig von adhärirender Salzlauge. Durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 353. — [2]) J. pr. Chem. **88**, 81.

Umkrystallisiren, nach Allen, kann nun aber daraus reines Salz mit Leichtigkeit erhalten werden. In ganz ähnlicher Weise verfährt auch Lecoq de Boisbaudran [1]).

Redtenbacher hat vorgeschlagen, Kalium, Rubidium und Caesium vermittelst ihrer Alaune [$RAl(SO_4)_2 + 12 H_2O$, vergl. S. 45] zu trennen, da 100 Thle. Wasser von 17° 0·619 Thle. Caesiumalaun, 2·27 Thle. Rubidiumalaun und 13·5 Thle. Kalialaun lösen. Die Verschiedenheit der Löslichkeit dieser Alaune ist danach weit grösser, als bei den Platindoppelsalzen, indem sich die Löslichkeit der Alaune von K, Rb, Cs wie 22:4:1, diejenige der entsprechenden Platindoppelsalze wie 14:1·7:1 verhält. Wie diese Methode ausgeführt wird, werden wir unten sehen. Die Methoden zur Trennung von Rubidium und Caesium vermittelst Antimonchlorür oder Zinnchlorid in salzsaurer Lösung sind weiter unten bei Caesium (S. 275) besprochen.

Was sich zur Verarbeitung auf reines Rubidiumsalz eignet und wie von verschiedenen Chemikern speciell gearbeitet worden ist, ergibt sich aus dem Folgenden.

Bei der Darstellung von kohlensaurem Lithium aus Lepidolith enthält die von dem Lithiumsalze abfiltrirte Flüssigkeit die Salze der übrigen in dem Minerale vorhandenen Alkalimetalle und das Natriumsalz, welches bei dem Processe der Darstellung dazu gekommen ist. Neutralisirt man die Flüssigkeit (sie ist von kohlensaurem Natrium etwas alkalisch) und dampft man sie ein, so bleibt ein Salzrückstand, der ein ausgezeichnetes Material für die Gewinnung von Chlorrubidium abgibt. Bunsen erhielt einen solchen Salzrückstand von O. Struve; er bestand aus:

Chlornatrium . .	35·77
Chlorkalium . . .	33·37
Chlorrubidium . .	19·75
Chlorlithium . .	0·19
Wasser	10·92
	100·00.

Ausserdem waren unbestimmbare Mengen von Chlorcaesium und Chlorstrontium vorhanden.

Bunsen [2]) empfiehlt folgendes Verfahren der Verarbeitung. Man löst 1 kg der Salzmasse in 2·5 kg Wasser und fällt die Lösung mit einer Lösung von etwa 30 g Platin in Königswasser. Damit der Niederschlag möglichst fein vertheilt erhalten werde, muss die Fällung kalt geschehen. Nachdem sich der gelbe Niederschlag abgesetzt hat, giesst man die darüber stehende Flüssigkeit in ein grosses Becherglas ab, bringt ihn in eine Schale, am besten Platinschale, und kocht ihn darin 25 Mal mit kleinen Mengen Wassers aus, so dass im Ganzen ungefähr 1·5 kg Wasser verbraucht werden. Die Flüssigkeit lässt sich nach jeder Auskochung sehr leicht vollständig von dem Niederschlage abgiessen; man gibt sie in das grosse Becherglas zu der ursprünglichen Flüssigkeit, wodurch sich deren Gewicht auf 4 kg vermehrt und wodurch eine neue Fällung in derselben entsteht. Von dieser Fällung wird die Flüssigkeit abgegossen und so

[1]) Bull. soc. chim. (2) **17**, 551. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 351.

weit eingedampft, dass sie nach dem Zurückgiessen auf die Fällung ungefähr das ursprüngliche Volum besitzt.

Während der Zeit wird der ausgekochte Platinniederschlag in der Schale im Wasserbade getrocknet und dann in einem Strome Wasserstoffgas reducirt, wie oben erläutert. Aus dem Rückstande zieht man das Chlorrubidium durch heisses Wasser aus, das Platin löst man in Königswasser und giesst diese Lösung wieder zu der Flüssigkeit in dem grossen Becherglase. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hat und die Flüssigkeit von demselben abgegossen ist, wird jener sowohl als diese von Neuem auf beschriebene Weise behandelt, das heisst, der Niederschlag wird ausgekocht, die Flüssigkeit eingedampft, der ausgekochte Niederschlag reducirt, das Chlorrubidium ausgezogen, das Platin gelöst, die Lösung zu der eingedampften Flüssigkeit gegeben. Nach siebenmaliger bis achtmaliger Wiederholung dieser Operation ist der grösste Theil des Chlorrubidiums aus dem angewandten einen Kilogramm der Salzmasse gefällt und man erreicht diesen Zweck, wie man sieht, mit nur 30 g Platin.

Bunsen erhielt, auf diese Weise operirend, durch Verdampfen der vereinigten Auszüge der Reductionsrückstände, von 1 kg der obigen Salzmasse über $^1/_8$ kg Chlorrubidium, das mit nur noch 3 bis 4 Proc. Chlorkalium und etwas Chlorcaesium verunreinigt war. Um das Rubidiumsalz völlig rein zu bekommen, löst man 36 g des unreinen Salzes in Wasser und 30 g Platin in Königswasser, verdünnt jede der beiden Lösungen zu 1 kg, erhitzt sie zum Sieden und vermischt sie siedendheiss. Bei dem Abkühlen bis auf 40° C. setzt sich ein gelber, schwerer, sandiger Niederschlag ab, der mit Wasser von 40 bis 50° C. durch Decantiren leicht ausgewaschen werden kann. Das durch Reduction des ausgewaschenen Niederschlages im Wasserstoffstrome, Auslaugen des Rückstandes mit Wasser und Verdampfen erhaltene reinere Chlorrubidium wird so oft wiederholt auf dieselbe Weise als Rubidium-Platinchlorid gefällt, bis eine Probe desselben im Spectralapparate keine Spur der rothen Kaliumlinie mehr zeigt. Zur Entfernung des dem Chlorrubidium noch beigemengten Chlorcaesiums kann einer von den oben gezeigten Wegen betreten werden. Bunsen zog die aus den Chloriden dargestellten Kohlensäuresalze 20 bis 30 Mal mit kochendem absolutem Alkohol aus, nämlich bis der Rückstand nicht mehr die blauen Caesiumlinien zeigte.

Schrötter[1]) wendet Kalium-Platinchlorid an, um das Rubidium und Caesium aus der Lösung der Salzmasse zu fällen, welche resultirt, wenn man Lepidolith nach seinem bei Lithium beschriebenen Verfahren verarbeitet, nämlich das Mineral schmilzt, die geschlämmte Schmelze durch Salzsäure zersetzt und aus der Flüssigkeit durch kohlensaures Natron die Thonerde, das Eisenoxyd, den Kalk, die Magnesia, das Manganoxydul entfernt, so dass nur Salze der Alkalimetalle bleiben (Vergl. bei Lithium). Die Fällung mit Kalium-Platinchlorid kann vor der Abscheidung des Lithiums vorgenommen werden, wird aber wohl zweckmässiger nach dieser ausgeführt. Für letzteren Fall empfiehlt Schrötter, aus der mit Salzsäure neutralisirten und eingedampften Flüssigkeit zuvor soviel Kochsalz auskrystallisiren zu lassen, als ohne Verlust an Chlorrubidium ge-

[1]) J. pr. Chem. 93, 275.

schehen kann. Ich will dabei bemerken, dass bei der ähnlichen Salzmasse, welche Bunsen verarbeitete (siehe oben), sich eine solche Anreicherung der Salzlösung als unzweckmässig erwies.

Die mit etwas Salzsäure schwach sauer gemachte Lösung wird nach Schrötter heiss mit soviel der kalt gesättigten Lösung von Kalium-Platinchlorid vermischt, als zur vollständigen Fällung des Chlorrubidiums und Chlorcaesiums (auch der Spuren von Chlorthallium) erforderlich ist, was nach ihm durch einen vorläufigen Versuch mit Platinchloridlösung ermittelt werden soll. Die Flüssigkeit wird dann über dem entstandenen Niederschlage eingedampft, bis Chlorkalium anfängt auszukrystallisiren. Während des Eindampfens setzt sich das in den Niederschlag eingegangene Kalium-Platinchlorid mit dem in der Flüssigkeit noch vorhandenen Rubidiumchlorid um (siehe oben), so dass schliesslich der Niederschlag fast nur aus Rubidium- und Caesium-Platinchlorid besteht. Wie es kommt, dass Kalium-Platinchlorid in den Niederschlag eingeht, ist Seite 256 erläutert; es wird durch den Gehalt der Flüssigkeit an Chlorkalium gefällt. Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird, wenn die Spectralanalyse in derselben noch Rubidium nachweist, unter Zusatz von etwas Kalium-Platinchlorid-Lösung von Neuem eingedampft. Will man diese Operation einigemale wiederholen, so ist es unnöthig, die Menge des zur Fällung erforderlichen Kalium-Platinchlorids durch einen vorläufigen Versuch zu ermitteln. Aus den erhaltenen Platinfällungen kann man nun das Kalium-Platinchlorid durch Auswaschen mit heissem Wasser, oder Auskochungen, fortschaffen, das bleibende Rubidium- und Caesium-Platinchlorid zur Trennung des Rubidiums und Caesiums wie oben gelehrt behandeln.

Es war Heintz [1]), welcher den Zweck, den man durch die Anwendung von Kalium-Platinchlorid erreicht, nämlich an Rubidium- (und Caesium-) Platinchlorid möglichst reiche Fällungen zu erhalten, auf die oben, Seite 256, angedeutete Weise auch bei der Anwendung von Platinchlorid erreichte. Man fällt, nach ihm, die verdünnte Salzlösung, kochend heiss, unvollständig mit Platinchloridlösung, erhitzt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage 4 bis 6 Stunden lang im Dampfbade, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, damit sich nicht Alkalimetallchloride ausscheiden, und verdampft dann bis fast zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit soviel kaltem Wasser, als erforderlich ist, um die fraglichen Chloride zu lösen, trennt die Lösung von dem Niederschlage und wäscht diesen mit etwas Wasser aus. War nicht zuviel Platinchlorid zur Fällung angewandt, so besteht der Niederschlag zumeist aus Rubidium-Platinchlorid (event. Caesium-Platinchlorid); das bei der Fällung anfangs entstandene Kalium-Platinchlorid setzt sich während des Erhitzens der Flüssigkeit mit dem Chlorrubidium der Flüssigkeit um. Färbt der Niederschlag, wenn er einmal oder zweimal mit Wasser ausgekocht wird, das Wasser nur blassgelb, enthält derselbe also nur wenig Kalium-Platinchlorid, so kann noch Chlorrubidium in der Salzlösung zurückgeblieben, nicht hinreichend Platinchlorid angewandt worden sein. Man fällt dann die Lösung nochmals mit Platinchlorid auf die beschriebene Weise und bereitet das Platinchlorid aus dem Platin, welches durch Reduction des Rubidiumsalzes wieder

[1]) J. pr. Chem. **87**, 310.

gewonnen ist. Diese Fällung wird so oft wiederholt, bis der erhaltene Platinniederschlag, mit Wasser ausgekocht, erste Auskochungen liefert, die tief orangeroth gefärbt sind. Dann ist in der Salzlösung eine beachtenswerthe Menge Rubidium nicht mehr vorhanden. Der Niederschlag, welcher dunkelgefärbte Auskochungen liefert, muss begreiflich so oft mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht werden, bis ihm das Kaliumsalz möglichst entzogen ist. Sämmtliche durch Auskochen der Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten werden verdampft, das zurückbleibende Platinsalz wird reducirt, die Lösung der ausgezogenen Chloride durch eine geringe Menge von Platinchlorid gefällt, erhitzt, eingedampft u. s. w., wie beschrieben. Der hier erhaltene Platinniederschlag gibt nach hinreichend oft wiederholtem Auskochen noch viel Rubidium-Platinchlorid.

Will man auf vorstehende Weise grössere Mengen von rubidiumhaltigen Salzmassen oder Salzlösungen verarbeiten, so ist es zweckmässig, wie ebenfalls oben angedeutet wurde, durch einen Versuch im Kleinen zu bestimmen, wieviel Platinchlorid annähernd erfordert wird, um alles Chlorrubidium in den ersten Niederschlag einzuführen. Das Verhalten des Niederschlags beim Kochen mit Wasser gibt den Anhaltspunkt; der Niederschlag muss wenigstens eine oder zwei orangefarbene Auskochungen geben.

Für rubidiumarme Salzmassen empfiehlt Heintz die theilweise Beseitigung von Kochsalz und Chlorkalium aus denselben, durch Auskrystallisiren aus concentrirter Lösung und Abspülen der Krystalle mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Weingeist und Wasser.

Stolba empfiehlt die von Redtenbacher vorgeschlagene Trennung von Kalium, Rubidium und Caesium durch fractionirte Krystallisation der Alaune. Nach seiner neuesten Mittheilung zersetzt er den Lepidolith mit Flussspath und Schwefelsäure, wobei Kieselflusssäure gewonnen wird, kocht den Rückstand mit 5 bis 6 Volum Wasser, versetzt mit 5 Proc. des angewendeten Lepidoliths Pottasche und filtrirt heiss, wobei kaliumhaltiger Caesium- und Rubidiumalaun auskrystallisirt. Der Alaun wird in dem halben Gewichte siedenden Wassers gelöst, das halbe Gewicht kalten Wassers hinzugefügt und unter Umrühren auf 45^0 erkalten lassen. Es hat sich dann fast aller Rubidium- und Caesiumalaun ausgeschieden, während viel Kaliumalaun in Lösung geblieben ist. Mit dem ausgeschiedenen Alaun wird noch einmal in gleicher Weise verfahren, jedoch bis 40^0 abgekühlt. Das Ausgeschiedene wird in dem halben Gewichte (der ursprünglichen Alaunmenge) Wasser durch anhaltendes Kochen gelöst, die Lösung unter Umrühren auf 60^0 abgekühlt und die Mutterlauge abgegossen. Das Abgesetzte ist fast reiner Caesiumalaun und wird durch Umkrystallisiren aus dem zwanzigfachen Gewichte Wasser gereinigt. Die Mutterlauge enthält das Rubidiumsalz.

Auf ganz gleiche Weise wie die aus Lepidolith stammenden Salzmassen werden auch, selbstverständlich, aus anderen Quellen herrührende rubidiumhaltige Salzmassen, so die Salze aus Mutterlaugen und diese selbst, auf reines Rubidiumsalz, eventuell auch Caesiumsalz, verarbeitet.

Böttger[1]) erkannte das Nauheimer Mutterlaugensalz als ein äusserst geeignetes Material zur Gewinnung von Rubidiumsalz, besonders aber von Caesiumsalz, da Chlorcaesium in grösserer Menge darin vorkommt

---

[1]) J. pr. Chem. 90, 145; 91, 126.

als Chlorrubidium. Das Salz enthält auch relativ erhebliche Mengen von Thallium [1]). Er gibt folgende Anleitung zur Verarbeitung desselben. Man überschütte das rohe Salz, nachdem vorhandene dichtere Stücken zerdrückt sind, mit dem gleichen Gewichte Wassers von mittlerer Temperatur, rühre tüchtig durch, lasse einige Zeit in Ruhe und filtrire dann durch grosse doppelte Filter. Der Rückstand auf dem Filter wird weggeworfen. Das klare Filtrat verdampfe man auf zwei Drittheile und lasse es über Nacht an einem recht kühlen Orte stehen. In den entstandenen Krystallen findet sich der ganze Thalliumgehalt, in der schwach gelblichen Mutterlauge der ganze Gehalt an Chlorcaesium und Chlorrubidium, welche man durch unvollständige Fällung derselben mit Platinchlorid nach einer der oben beschriebenen Methoden oder der folgenden Methode gewinnt.

Heintz [2]) verdünnte die fragliche Mutterlauge mit 2 Thln. Wasser und vermischte die Flüssigkeit allmälig mit der durch einen Versuch ermittelten Menge und sehr verdünnten Platinchloridlösung. Auf 6 bis 6·5 kg der Mutterlauge bedurfte Heintz eine Lösung von 53 g Platin, und die Lösung wurde so verdünnt, dass auf 1 Thl. Platinchlorid 50 Thle. Wasser kamen. Nach dem Zumischen der Platinlösung entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, erst allmälig bildet er sich, und lässt man nun erkalten, so ist die ganze, aus der Lauge gewinnbare Menge des Rubidiums und Caesiums in dem Niederschlage enthalten, und die darüber stehende Flüssigkeit hat nur eine sehr schwach gelbliche Farbe. Der Niederschlag wurde reducirt, und durch Auskochen des Reductionsrückstandes mit Wasser wurden die Chloride ausgezogen. Die Lösung wurde auf etwa 2·5 kg verdünnt und mit der Lösung fast der ganzen Menge von Platin, welche bei der Reduction erhalten war, in der Weise gefällt, dass man ihr kochend die ebenfalls kochende, sehr verdünnte Platinlösung allmälig zugab und die Mischung längere Zeit kochte. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Wasserbadtrichter kochend ausgewaschen. Nach der Reduction gaben die erhaltenen Chloride nur geringe Kaliumreaction, und als die Fällung in gleicher Weise mit der ganzen Menge des Platins aus dem Niederschlage wiederholt wurde, zeigte sich der Niederschlag fast frei von Kalium. Eine nochmalige Fällung entfernte die letzte Spur Kalium. Aus den von den Fällungen abgegangenen Flüssigkeiten kann man begreiflich durch Eindampfen u. s. w. noch rubidiumhaltigen und caesiumhaltigen Niederschlag erhalten und aus diesen nach und nach das Kalium entfernen. Zur Trennung des Rubidiums vom Caesium wurde die von Bunsen vorgeschlagene Methode benutzt, welche auf der Zerfliesslichkeit des neutralen weinsauren Caesiums und der Schwerlöslichkeit des sauren weinsauren Rubidiums beruht. Die Methode wurde aber so abgeändert, dass eine analytische Bestimmung des Rubidiums und Caesiums nicht erforderlich ist. Die Chloride wurden in Schwefelsäuresalze verwandelt und diese in Hydroxyde, welche man mit Weinsäure neutralisirte. Der Lösung wurde dann noch eben soviel Weinsäure zugegeben, als zur Neutralisation nöthig gewesen war, und aus ihr das saure weinsaure Rubidium durch Krystallisation gewonnen, durch Umkrystallisiren gereinigt. Das saure

---

[1]) Das Salz wird von dem Salzamte zu Nauheim, die 50 kg zu 3 Mark, abgegeben. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 129.

weinsaure Caesium bleibt dabei in Lösung, weil es weit löslicher ist als das saure Rubidiumsalz (Seite 258). Sämmtliche Mutterlaugen wurden zur Trockne verdampft, $^5/_{12}$ des Rückstandes geglüht, die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen, der Auszug dem nicht geglühten Theile des Rückstandes zugefügt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Gemenge von neutralem weinsaurem Caesium und saurem weinsaurem Rubidium wurde dann auf einem Trichter der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt, um das Caesiumsalz durch Zerfliessenlassen zu entfernen. Man kann auch die Methode dahin abändern, dass man die durch Eindampfen erhaltenen Weinsäuresalze mit wenig kaltem Wasser auswäscht, das Filtrat verdampft und nun erst den bleibenden Rückstand Feuchtigkeit anziehen lässt. Man entfernt so vorher einen Theil des Rubidiumsalzes.

Erdmann[1]) ist der Ansicht, dass Pottasche zur Gewinnung von Rubidiumsalz dienen könne. Man neutralisirt dieselbe mit Salzsäure, lässt aus der Lösung Chlorkalium auskrystallisiren und fällt die Mutterlauge unvollständig auf bekannte Weise mit Platinchlorid. Als das billigste Material zur Bereitung von Rubidiumsalz und Caesiumsalz betrachtet aber Erdmann den Carnallit (Seite 254). Man löst denselben in Wasser, fällt aus der siedenden Lösung durch kohlensaures Natrium die Magnesia, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure, lässt den grössten Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums auskrystallisiren, fällt die Mutterlauge mit Platinchlorid u. s. w.

Die Mutterlauge der Salpeterraffinerie, eine Lauge von sehr complicirter Beschaffenheit, wurde von Lefebvre[2]) auf folgende Weise verarbeitet. Sie wurde unter Zusatz von Sägespänen eingedampft und calcinirt, um die Salpetersäure zu zerstören; der kohlige Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung auf $^1/_{10}$ verdampft, zur Ausscheidung von Salzen und Erzielung einer rubidiumreicheren Lauge. Durch Uebersättigen mit Salzsäure wurden die Kohlensäuresalze, die Sulfide und Unterschwefligsäuresalze zersetzt, in dem siedenden Filtrate durch Zugeben von Salpetersäure die Jod- und Bromverbindungen zerlegt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde siedend mit einer ebenfalls siedenden Lösung von Kalium-Platinchlorid gefällt, der entstandene Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Böttger war es, welcher zuerst erkannte, dass mit den Alkalimetallen recht häufig geringe Menge von Thallium vorkommen. Da Chlorthallium mit Platinchlorid ein dem Kalium-, dem Rubidium-, dem Caesium-Platinchlorid ganz analoges Doppelchlorid bildet, so geht es in den Niederschlag ein, welcher in Salzlösungen durch Platinchlorid entsteht, und da das Thallium-Platinchlorid noch weniger löslich ist als Caesium-Platinchlorid, so fällt es bei unvollständigen Fällungen solcher Lösungen durch Platinlösung mit dem Caesiumsalze und Rubidiumsalze nieder und bleibt bei diesem, wenn der Niederschlag mit Wasser ausgekocht wird, um das Kaliumsalz zu entfernen. Nach der Reduction des Niederschlags ist dann neben Chlorrubidium und Chlorcaesium auch Chlorthallium vorhanden. Die Trennung desselben von den beiden anderen Chloriden ist leicht zu bewerkstelligen; Weingeist löst Chlorrubidium und Chlorcaesium, nicht Chlor-

---

[1]) J. pr. Chem. 86, 254 u. 377. — [2]) Chem. Centr. 1863, 46.

thallium; man braucht also nur die gemengten Chloride mit Weingeist zu behandeln, so bleibt das Chlorthallium zurück. Auch in Wasser ist das Chlorthallium wenig löslich; findet sich daher in dem Platinniederschlage Thallium-Platinchlorid in grösserer Menge, so kann schon bei dem Platin Chlorthallium zurückbleiben, wenn man nach der Reduction des Niederschlags die schwarze Masse mit Wasser auszieht.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass man aus den platinhaltigen Abgangsflüssigkeiten, welche bei der Bereitung von reinem Rubidiumsalze (und Caesiumsalz) resultiren, das Platin durch Fällen mit Zink wiedergewinnen kann, oder dadurch, dass man die Flüssigkeiten, ohne etwa vorhandenes Kalium-Platinchlorid davon zu trennen, mit kohlensaurem Natrium in grossem Ueberschusse versetzt, Stärkezucker zugibt und unter Umrühren kocht. Es scheidet sich sammtschwarzes, feinpulvriges Platin aus, das rasch zu Boden sinkt, wenn man die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und noch einige Zeit erhitzt (Böttger).

Das Metall.

Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen kräftigen galvanischen Strom, indem der positive Pol der Batterie in eine Graphitstange, der negative Pol in einen Eisendraht endet, so scheidet sich an letzterem das Metall ab, steigt an die Oberfläche des schmelzenden Salzes und verbrennt hier. Auch dadurch, dass man das reducirte Metall mit einer Atmosphäre von Wasserstoffgas umgibt, um es gegen Oxydation zu schützen (vergl. bei Lithium), gelingt es nicht, das Metall zu erhalten, da dasselbe *in statu nascendi* das Chlorid in Chlorür verwandelt. Das Chlorid zeigt dann in der Nähe des Eisendrahtes eine smalteblaue Farbe, und die Schmelze zersetzt das Wasser unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung einer farblosen stark alkalischen Lösung (Rb_2Cl und $H_2O = RbCl + RbOH + H$). Auch das leicht schmelzbare Gemisch aus gleichen Aequivalenten Chlorrubidium und Chlorcalcium gibt nicht irgend erhebliche Mengen des Metalls (Bunsen[1]).

Tritt der negative Pol einer kräftigen galvanischen Batterie in Quecksilber, das sich unter einer neutralen concentrirten Lösung von Chlorrubidium befindet, und dient als positiver Pol ein Platindraht, so entsteht ein silberweisses, körnig-krystallinisches Amalgam des Rubidiums. Das Amalgam zersetzt Wasser mit Heftigkeit, überzieht sich an der Luft mit einer weissen ätzenden Schicht von Oxyd, die nach und nach zu einer Lauge zerfliesst.

Das Rubidium lässt sich aber wie Kalium aus verkohltem weinsaurem Rubidium reduciren. Bunsen[2]) erhielt auf diese Weise, unter Anwendung eines eigenthümlichen kleinen Condensations-Apparats, 5 g reines, zu einem Stücke zusammengeschmolzenes Metall. Es ist äusserst glänzend, wie Silber, weiss mit einem kaum erkennbaren Stiche ins Gelbe. Sein specifisches Gewicht wurde durch eine Bestimmung, die nicht auf sehr grosse

---

[1]) Pogg. Ann. **63**, 337; J. pr. Chem. **85**, 65. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 367.

Genauigkeit Anspruch macht, zu 1·52 gefunden. Es ist bei — 10° C. noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38·5° C. und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich ins Grünliche zeigt.

An der Luft läuft das Metall augenblicklich an, überzieht sich mit einer blaugrauen Schicht; die Oxydation erfolgt so energisch, dass sehr bald Entzündung eintritt. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich und verbrennt mit einer Flamme, die der Kaliumflamme völlig gleicht; durch die stürmische Entwickelung von Wasserstoffgas wird dabei das Metall an der Oberfläche erhalten, das brennende Kügelchen schwimmt wie Kalium auf derselben umher. In Chlorgas, Bromdampf, Joddampf, Schwefeldampf und Arsendampf verbrennt das Metall unter lebhafter Feuererscheinung.

Das Spectrum des Rubidiums hat wie das des Kaliums die charakteristischen Linien am rothen und blauen Ende. Es weicht vom Kaliumspectrum ausserordentlich durch die Fülle von orangefarbenen und grünen Linien ab, die eher an ein Erd-, als an ein Alkalispectrum erinnern. Am intensivsten sind die blauvioletten Linien Rb_α und Rb_β, welche deshalb am leichtesten und sichersten zu erkennen sind (Tafel zu Seite 51); weniger intensiv, aber immer noch charakteristisch sind die Linien $Rb\delta$ und $Rb\gamma$. Am schönsten geben Chlorrubidium, salpetersaures, chlorsaures und überchlorsaures Rubidium die Linien, aber auch von schwefelsaurem, phosporsaurem, kohlensaurem Rubidium entstehen sie. In einem Wassertröpfchen lassen sich noch 0·0002 mg Chlorrubidium erkennen; das Vorhandensein anderer Alkalimetalle beeinträchtigt aber die Empfindlichkeit der Reaction (Bunsen, siehe auch bei Caesium).

Bunsen fand als Atomgewicht des Rubidiums aus der Analyse des Chlorids die Zahl 85·36, Piccard[1]) auf demselben Wege die Zahl 85·41, als Mittel aus vier Chlorbestimmungen, Godeffroy[2]) in derselben Weise die Zahl 85·525, wenn Ag = 107·94, Cl = 35·46. Grandeau fand durch Analyse des Rubidiumsulfats die Zahl 85·4.

Die Verbindungen des Rubidiums gleichen im Allgemeinen völlig den entsprechenden Kaliumverbindungen (auch Caesiumverbindungen) und sind mit denselben isomorph.

---

[1]) J. pr. Chem. **86**, 454. — [2]) Ann. Chem. **181**, 176.

Rubidium und Sauerstoff.

Mit Sicherheit ist nur das Hydroxyd des Rubidiums, das Alkali Rubidiumhydroxyd, RbOH, bekannt. Das Rubidion, Rb_2O, ist noch nicht dargestellt, bildet sich aber wohl beim Erhitzen des Metalles im Luftstrome neben einem dem Kaliumsuperoxyd analogen Oxyde; für Suboxyd hält man die dünne graublaue Schicht, mit welcher das Metall an der Luft anläuft.

Rubidiumhydroxyd, Rubidiumoxydhydrat, Aetzrubidion. — Formel: RbOH. — Moleculargewicht = 102·4, — In 100: Rb_2O = 91·21, H_2O = 8·79.

Rubidiumhydroxyd kann aus kohlensaurem Rubidium mittelst Kalk wie Kalihydrat erhalten werden. Bunsen empfiehlt die Bereitung aus dem Schwefelsäuresalze. Man löst das Salz in vielem Wasser, erhält die Lösung einige Zeit im Kochen, um sie luftfrei zu machen, und fällt dann die Schwefelsäure durch Barythydrat. Sorgt man dafür, dass hierbei das Sieden nicht unterbrochen wird, so scheidet sich das schwefelsaure Baryum krystallinisch aus, und sinkt so rasch zu Boden, dass man den Punkt genau erkennen kann, wo die Fällung vollständig ist. Man dampft dann die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit in einer Silberschale möglichst rasch zur Trockne, und erhält so das Rubidiumhydroxyd als eine poröse weissliche Masse, die vor beginnendem Glühen schmilzt, dabei das Hydratwasser nicht verliert und beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrt. Mit Wasser übergossen, erhitzt sich das Hydrat sehr heftig und gibt eine Lauge, die mindestens ebenso ätzend wirkt, wie Kalilauge und Natronlauge. An feuchter Luft zerfliesst das Hydrat und zieht begierig Kohlensäure an. Auch in Weingeist ist es löslich. Platingefässe greift es beim Schmelzen stark an.

Die Salze, welche das Rubidion mit den Säuren gibt (auch die Haloidsalze), gleichen in ihrem chemischen Verhalten so sehr den Kaliumsalzen (auch Caesiumsalzen), dass sie von diesen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mit Sicherheit unterschieden werden können. Ihre Lösungen werden wie die Lösungen der Kaliumsalze durch Platinchlorid gelb krystallinisch, durch Weinsäure und Ueberchlorsäure weiss krystallinisch, durch Kieselflusssäure durchscheinend, opalisirend gefällt. Nach Godeffroy sind die einfachen Salze alle leichter, die Doppelsalze oder Salze mit complicirten Säureradicalen dagegen bedeutend schwerer löslich als die entsprechenden Salze von Kalium und Natrium. Sie färben, einige stärker andere weniger

stark, am Platindrahte in die Flamme gebracht, diese violett; ist auch die Färbung etwas röthlicher als bei den Kaliumsalzen, so ist die Verschiedenheit zu unbedeutend, um zur Unterscheidung dienen zu können. Das einzige zuverlässige Mittel zur Unterscheidung bietet das Spectroskop.

Salze des Rubidiums.

Chlorrubidium. — $RbCl$. Moleculargewicht 120·9. — In 100: $Rb = 70{\cdot}6$, $Cl = 29{\cdot}4$.

Das Chlorrubidium ist die Verbindung, welche bei der Reduction des Rubidium-Platinchlorids erhalten wird. Man kann es auch durch Neutralisiren von Aetzrubidion oder kohlensaurem Rubidium mit Salzsäure, Eindampfen u. s. w. darstellen. Bei sehr langsamem Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in glänzenden Würfeln, die luftbeständig sind, beim Erhitzen verknistern, dann leicht schmelzen. Am Platindrahte in der Flamme verflüchtigt sich das Chlorid rasch. Es ist leichter löslich im Wasser als Chlorkalium; 100 Thle. Wasser lösen bei + 1° C. 76·38, bei + 7° C. 82·89 Thle. Chlorrubidium, bei denselben Temperaturen nur resp. 29·5 und 31·2 Chlorkalium. Auch in Weingeist ist es löslich. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Platinchlorid das bekannte, dem Kalium-Platinchlorid und Caesium-Platinchlorid gleichende Rubidium-Platinchlorid, dessen Löslichkeit S. 257 angegeben wurde. Auch mit anderen Chloriden bildet das Rubidiumchlorid Doppelverbindungen, so mit Antimonchlorid die Verbindung $SbCl_3, 6RbCl$ (hexagonale Tafeln), mit Eisenchlorid, $Fe_2Cl_6, 6RbCl$, kleine gelbrothe, rhombische Krystalle, welche in Wasser leicht, in Salzsäure, Alkohol und Aether nicht löslich sind, mit Manganchlorid, Cadmiumchlorid, Quecksilberchlorid Verbindungen, welche auf 1 Mol. Chlorid 2 Mol. $RbCl$ enthalten (Godeffroy[1]).

Bromrubidium: $RbBr$. — Durch Zersetzung des kohlensauren Rubidiums mit Bromwasserstoffsäure zu erhalten. Es krystallisirt regulär in glänzenden Würfeln mit untergeordneten Octaëderflächen, ist luftbeständig, schmeckt scharf salzig. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° C. 98, bei 16 C. 104·8 Thle. des Salzes auf, unter Temperaturerniedrigung (Reissig[2]).

Jodrubidium: RbJ. — Mittelst Jodwasserstoffsäure wie das vorige Salz darzustellen, und aus der schwach alkalischen Lösung wie dies krystallisirend. Luftbeständig, von scharf salzigem Geschmacke. 100 Thle. Wasser lösen bei 6·9° C. 137·5, bei 17·4° C. 152 Thle. des Salzes auf (Reissig).

Chlorsaures Rubidium: $RbClO_3$. — Durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Rubidium und chlorsaurem Baryum zu erhalten. Man löst beide Salze zu gleichen Aequivalenten in Wasser, vermischt die Lösungen siedend heiss und bringt die vom schwefelsauren Baryum getrennte Lösung durch Abkühlen zum Krystallisiren. Die wasserfreien luftbeständigen Krystalle des Salzes sind sehr klein, nicht bestimmbar, von prisma-

---

[1]) Arch. Pharm. (3) 9, 343; 12, 47. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 123.

tischem Habitus; schmecken unangenehm salzig kühlend, schmelzen in höherer Temperatur und geben Sauerstoff aus mit Zurücklassung von Chlorrubidium. In Wasser ist das Salz nicht sehr löslich, bei 4·7° C. lösen 100 Thle. Wasser 2·8 Thle., bei 13° 3·9 Thle., bei 18° 4·9 Thle., bei 19° C. 5·1 Thle. auf (Reissig).

Ueberchlorsaures Rubidium: $RbClO_4$. — Mittelst des Kohlensäuresalzes und einer Lösung von Ueberchlorsäure zu erhalten. Das wenig lösliche Salz tritt, umkrystallisirt, als sandiges Pulver auf, das aus kleinen, harten, glänzenden Krystallen besteht, ist wasserfrei, luftbeständig. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich bei schwächster Glühhitze in Chlorrubidium und Sauerstoff. Bei 21·3° C. bedarf 1 Thl. des Salzes 92·1 Thle. Wasser, um gelöst zu werden, während das überchlorsaure Kalium nur 57·9 Thle. Wasser bedarf (Louguinine[1]).

Schwefelsaures Rubidium, neutrales: Rb_2SO_4. — Moleculargewicht = 266·8. — In 100: Rb_2O = 70·0; SO_3 = 30·0. — Aus Rubidiumhydroxyd oder kohlensaurem Rubidium durch Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure darzustellen. Es schiesst aus der Lösung in schönen, glasglänzenden Krystallen an, welche dem Kaliumsalze isomorph, wasserfrei, luftbeständig sind. 100 Thle. Wasser lösen bei + 70° C. 42 Thle. des Salzes auf, während 100 Thle. Wasser bei dieser Temperatur nur 9·58 Thle. Kaliumsalz lösen.

Das schwefelsaure Rubidium bildet, wie das schwefelsaure Kalium, mit schwefelsaurer Thonerde einen Alaun und mit den Schwefelsäuresalzen von Magnesia, Zinkoxyd, Kobaltoxydul u. s. w. Doppelsalze mit 6 Mol. Wasser.

Wird kohlensaures Rubidium in überschüssige Schwefelsäure eingetragen, die Lösung verdampft und bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, so bleibt pyroschwefelsaures Rubidium, $Rb_2S_2O_7$, zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und in hoher Temperatur die Hälfte der Säure verliert. Aus der wässerigen Lösung schiesst das saure schwefelsaure Rubidium, $RbHSO_4$, in kurzen, rhombischen Prismen an.

Unterschwefelsaures Rubidium, $Rb_2S_2O_6$. — Wird dem entsprechenden Kaliumsalze analog dargestellt und bildet harte, glasglänzende, hexagonale Krystalle von prismatischem Habitus (Piccard[2]).

Salpetersaures Rubidium: $RbNO_3$. — Aus kohlensaurem Rubidium und Salpetersäure zu bereiten. Beim raschen Abkühlen der heissen Lösung erhält man das Salz in langen, undeutlich ausgebildeten Nadeln, bei langsamer Krystallisation in glasglänzenden, sechsseitigen Prismen. Die wasserfreien Krystalle schliessen in Höhlungen Wasser ein, wie die Salpeterkrystalle. Das Salz ist leichter in Wasser als Salpeter löslich; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 20·1 Thle., bei 10° C. 43·5 Thle. desselben auf, während bei derselben Temperatur nur resp. 13·3 und 21·1 Thle. Salpeter gelöst werden. Es schmilzt unter der Glühitze und gibt in höherer Temperatur Sauerstoff aus. Durch Auflösen des Nitrats in Salpetersäuremonohydrat entsteht nach Ditte[3]) ein saures Salz, $2RbNO_3, 5HNO_3$, das durch Wasser oder Wärme zersetzt wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 123. — [2]) J. pr. Chem. **86**, 456. — [3]) Compt. rend. **89**, 641.

Borsaures Rubidium, zweifach saures: $Rb_2B_4O_7 + 6H_2O$. — Reissig erhielt dies Salz durch Vermischen siedend heisser Lösungen von 2 Mol. Borsäure und 1 Mol. kohlensaurem Rubidium, beim Abkühlen auf 6° C. in kleinen glänzenden Krystallen, die dem rhombischen Systeme angehörten. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken laugenhaft und werden von heissem Wasser reichlicher als von kaltem gelöst.

Kohlensaures Rubidium. — Formel Rb_2CO_3. — Moleculargewicht = 230·8. — Man erhält das Salz, wenn man die durch Zersetzung des schwefelsauren Rubidiums mittelst Aetzbaryt bereitete Lösung von Rubidiumhydroxyd (S. 265) unter Zusatz von kohlensaurem Ammonium zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser behandelt, die Lösung von etwa vorhandenem kohlensaurem Baryum abfiltrirt und wieder eindampft. Bei langsamem Verdampfen gibt die Lösung undeutliche Krystalle und Krystallkrusten von wasserhaltigem Salze, das bei stärkerem Erhitzen in dem Krystallwasser schmilzt und schliesslich eine weisse, bei Rothgluth (bei 837° nach Carnelley und Williams[1]), ohne Verlust an Kohlensäure schmelzende Masse hinterlässt. Diese zerfliesst in feuchter Luft sehr rasch und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erwärmung. Die wässerige Lösung reagirt, selbst sehr verdünnt, stark alkalisch; die concentrirte Lösung wirkt ätzend auf die Haut. In Alkohol ist das Salz nur wenig löslich, wodurch es sich wesentlich vom kohlensauren Caesium unterscheidet; 100 Thle. Alkohol lösen nur 0·74 Thle. des Salzes; 1 Thl. Salz bedarf also 135 Thle. Alkohol um gelöst zu werden (Bunsen).

Grandeau bereitete das Salz, indem er Chlorrubidium durch Eindampfen mit sehr überschüssiger Salpstersäure in Salpetersäuresalz verwandelte und dies mit Oxalsäure und einer kleinen Menge Weinsäure glühte. Die Zersetzung erfolgt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Aus der verkohlten Masse zieht man das Salz durch Wasser aus und dampft die Lösung zur Krystallisation.

Saures kohlensaures Rubidium, $RbHCO_3$, bildet sich, wenn man das neutrale Salz längere Zeit in einer Atmosphäre von Kohlensäure stehen lässt. Wird die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man das Salz in luftbeständigen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die nur sehr schwach alkalisch reagiren und kühlend, salpeterähnlich schmecken. Trocken und in Lösung erhitzt, verliert das Salz leicht die Hälfte seiner Kohlensäure.

Cyanrubidium. Aus einer alkoholischen Lösung von Blausäure, zu welcher eine alkoholische Lösung von Aetzrubidion gegeben war, erhielt Reissig nach einiger Zeit kleine Würfel an der Glaswand; die Lösung wurde aber so rasch zersetzt, dass das Salz nicht rein dargestellt werden konnte.

Schwefelsaures Rubidiumchromoxyd. — Der Rubidiumchromalaun, $RbAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, und das entsprechende selensaure Salz ist von Petterson dargestellt. Das Sulfat hat ein specifisches Gewicht von 1·968 bei 18°, das Selenat von 2·219 bei 17·9°.

---

[1]) Chem. Soc. J. 37, 125.

Chromsaures Rubidium, Rb_2CrO_4. — Durch Neutralisation von Chromsäure mit Rubidiumcarbonat oder durch Schmelzen von Chromoxyd mit Rubidiumnitrat an der Luft dargestellt, bildet es gelbe Krystalle des rhombischen Systems, die alkalisch reagiren (Piccard [1]). Das dichromsaure Salz, $Rb_2Cr_2O_7$, bildet sehr kleine Krystalle (Grandeau [2]).

Molybdänsaures Rubidium. — Durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Rubidium mit überschüssiger Molybdänsäure und Auflösen der Schmelze in heissem Wasser werden einige Millimeter lange sechsseitige, gestreifte Prismen erhalten, welche die Zusammensetzung $Rb_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$ ($= 3Rb_2O, 7MoO_3, 4H_2O$) besitzen (Delafontaine [3]), von Jörgensen richtig berechnet [4]).

Silicowolframsaures Rubidium, $Rb_8SiW_{12}O_{42}$, wird durch Zusatz von Rubidiumchlorid zu einer Lösung von Silicowolframsäure (2. Abth., S. 1160) dargestellt und bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0·69 Thle., bei 100° 5·06 Thle. des Salzes, oder 1 Thl. Salz löst sich bei 20° in 145 bis 150 Thln., bei 100° in 19 bis 20 Thln. Wasser. In Alkohol ist es unlöslich, in salzsäurehaltigem Wasser schwer, in ammoniakalischem leicht löslich (Godeffroy).

Zur quantitativen Bestimmung des Rubidiums.

Die Analyse der Rubidium-Verbindungen wird genau so ausgeführt, wie die der entsprechenden Kalium-Verbindungen (Seite 251). Hinsichtlich der Scheidung des Rubidiums genügt es zunächst, zu wissen, dass das Metall in die analytische Gruppe der Alkalimetalle gehört, sich beim systematischen Gange der Analyse bei diesen befindet. Die Scheidung von Natrium und Lithium wird durch Platinchlorid bewerkstelligt. Ein genaues Verfahren der Scheidung von Kalium und Caesium, deren Chloride ebenfalls durch Platinchlorid gefällt werden, ist noch nicht bekannt; die bei der Darstellung eines reinen Rubidiumsalzes angegebenen Wege zur Scheidung führen nur annähernd zum Ziele. Kommt Chlorrubidium neben Chlorkalium vor, so ist die Menge beider am besten durch die indirecte Analyse zu finden, ebenso wenn ein Gemenge von Chlorrubidium und Chlorcaesium vorliegt.

---

[1]) J. pr. Chem. **86**, 445. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **67**, 227. — [3]) N. Arch. sc. phys. nat. **30**, 233. — [4]) Gmelin-Kraut, Handbuch **2**, 2. Abth., 216.

Caesium.

Literatur: Dieselbe entspricht im Wesentlichen der des Rubidiums.

Zeichen Cs. — Atomgewicht = 133.

Das Caesium ist das erste Metall, welches von Bunsen und Kirchhoff auf spectralanalytischem Wege entdeckt wurde; sie fanden es im Jahre 1860 in der Mutterlauge der Dürkheimer Soolquellen und benannten es nach zwei charakteristischen blauen Linien, welche es und seine Verbindungen im Spectrum geben (*caesius*, himmelblau).

Das Caesium ist das vollkommene Analogon von Rubidium und Kalium, ist wie diese ein Alkalimetall. Weder das Metall noch sein Oxyd, das Alkali Caesion, können deshalb in der Natur im freien Zustande vorkommen.

Von dem Vorkommen des Caesiums in der Natur ist schon bei Rubidium geredet worden (Seite 253). Beide Metalle begleiten nämlich einander, wie dort gesagt ist, mit seltenen Ausnahmen. So findet sich das Caesium, neben Rubidium, in den Lepidolithen (Lithionglimmer), im Petallit, Triphylin, Feldspath, in der Pottasche, im Carnallit, in vielen Salzsoolen — in deren Mutterlauge es sich wie das Rubidium concentrirt — und in sehr vielen Mineralwässern. Meistens steht die Menge des Caesiums gegen die des Rubidiums zurück, so dass in diesem Augenblicke das Vorkommen des Caesiums ein noch spärlicheres als das des Rubidiums genannt werden muss. Nur in der Soole von Nauheim, nämlich in dem Mutterlaugensalze der Soole, ist das Caesium sehr überwiegend über das Rubidium gefunden worden [1]).

Höchst interessant ist ein Vorkommen des Caesiums, für welches es bis jetzt kein Seitenstück beim Rubidium gibt. In einem Granite der Insel Elba finden sich neben Beryll, Turmalin u. s. w. zwei Mineralien, welche von Breithaupt, der sie zuerst beschrieb, Castor und Pollux genannt worden sind. Eine im Jahre 1846 von Plattner [2]) ausgeführte Analyse des Pollux ergab als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Kali und Natron. Es war Plattner auffallend und unerklärlich, dass die Summe der auf Procente berechneten Bestandtheile nur 92·75 betrug; Mangel an Material hinderte, den Grund zu erforschen. Durch

---

[1]) Eine Zusammenstellung des Vorkommens von Rubidium und Caesium von Laspeyres findet sich in den Ann. Chem. Pharm. **134**, 349. — [2]) Pogg. Ann. **69**, 443.

Pisani ist jetzt die Ursache der Differenz nachgewiesen worden; er fand, dass das Mineral nicht Kalium, sondern Caesium enthält. Plattner musste, da zu jener Zeit das Caesium noch unbekannt war, den durch Platinchlorid erhaltenen Niederschlag für Kalium-Platinchlorid halten, während er, wie wir jetzt wissen, Caesium-Platinchlorid ist. Aus dem höheren Atomgewichte des Caesiums, dem des Kaliums gegenüber, erklärt sich nun die Differenz vollkommen. Hätte Plattner den Platinniederschlag durch Wasserstoffgas reducirt, so hätte er das Caesium entdecken können. Nach Pisani [1]) besteht der Pollux aus

Kieselsäure	44·03
Thonerde	15·97
Eisenoxyd	0·68
Kalk	0·68
Caesion (mit Spur Kali). .	34·07
Natron (mit wenig Lithion)	3·88
Wasser	2·40
	101·71.

Das Mineral ist also ein Alkali-Thonerde-Silicat, in welchem Caesion das sehr überwiegende Alkali ist. Das Mineral, es gleicht im Aeusseren dem Quarz, ist leider sehr selten.

Verarbeitung der caesiumhaltigen Materialien auf reines Caesiumsalz.

Die Materialien, welche zur Gewinnung von Caesiumsalz dienen, sind dieselben, welche zur Darstellung von Rubidiumsalz benutzt werden, nämlich die alkalihaltigen Salzmassen aus Lepidolith, die Mutterlaugen von Salzsoolen und die Salze aus diesen Mutterlaugen. Da man nun bei der Verarbeitung dieser Materialien auf Rubidiumsalz ohne Ausnahme zugleich auch zu Caesiumsalz kommt, da man nämlich stets ein Gemenge von Chlorrubidium und Chlorcaesium erhält, welche dann schliesslich geschieden werden müssen, so kann hier im Allgemeinen ganz auf das betreffende Capitel bei Rubidium verwiesen werden (Seite 255). Natürlich wählt man, wenn es sich vorzugsweise um die Gewinnung von Caesiumsalz handelt, dasjenige Material, welches relativ reich an Caesium ist, und dies dürfte jetzt das Salz der Nauheimer Soolmutterlauge sein, in welcher nach Böttger Chlorcaesium das Chlorrubidium sehr überwiegt. 100 Pfund des Salzes sollen nahezu 1 Pfund fast reines Caesium-Platinchlorid liefern. Mag man nun dies oder ein anderes Material benutzen, so fällt man, wie a. a. O. ausführlich beschrieben ist, die eventuell von alkalischen Erden u. s. w. befreite Salzlösung so mit Platinchlorid, dass zwar alles Chlorcaesium und Chlorrubidium, aber nur ein Theil des Chlorkaliums in den entstehenden Niederschlag eingeht. Man erinnere sich, dass Chlorcaesium, Chlorrubidium und Chlorkalium aus

[1]) Compt. rend. 58, 714; Ann. Chem. Pharm. 132, 31.

ihren Lösungen durch Platinchlorid als Caesium-, Rubidium-, Kalium-Platinchlorid gefällt werden und dass von den drei Platinsalzen das Caesiumsalz das wenigst lösliche, das Kaliumsalz das löslichste ist. Früher noch als das Rubidium wird daher das Caesium bei der unvollständigen Fällung der Salzlösung mit Platinlösung vollständig in den Niederschlag eingehen, und früher als das Chlorrubidium wird sich das in der Lösung zurückgebliebene Chlorcaesium bei Digestion oder beim Kochen der Lösung mit dem Niederschlage mit dem in diesem vorhandenen Kalium-Platinchloride umsetzen. Auch bei der Anwendung einer Lösung von Kalium-Platinchlorid zur Fällung, anstatt der Lösung von Platinchlorid, geht begreiflich das Caesium eher vollständig in den Niederschlag als das Rubidium. Bei dem Auskochen des Niederschlags mit Wasser, behufs der Entfernung des Kalium-Platinchlorids, wird wegen der geringeren Löslichkeit des Caesium-Platinchlorids weniger davon als von Rubidium-Platinchlorid mit dem Kaliumsalze gelöst werden, und wenn das Caesiumsalz in dem Niederschlage das Rubidiumsalz überwiegt, so gelingt es, durch hinreichend fortgesetztes Auskochen als Rückstand reines Caesium-Platinsalz zu erhalten, indess begreiflich nicht ohne Verlust, da neben dem Rubidium-Platinsalz stets auch Caesiumsalz sich löst. Wenn daher das Spectroskop die vollständige Abwesenheit von Kalium in dem Platinniederschlage oder in den aus diesem durch Reduction erhaltenen Chloriden anzeigt, so bewerkstelligt man zweckmässiger die Trennung des Rubidiums von dem Caesium nach der für unseren Zweck geeignetsten der Seite 258 beschriebenen Methoden. Die Behandlung der aus den Chloriden dargestellten Kohlensäuresalze der beiden Metalle mit Alkohol (Seite 258), welche reines Rubidiumsalz liefert, ist begreiflich nicht im Stande, reines Caesiumsalz zu geben, da mit dem kohlensauren Caesium stets etwas kohlensaures Rubidium von dem Alkohol gelöst wird. Die Methode kann nur zu einer annähernden, vorläufigen Trennung benutzt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der gemengten sauren Weinsäuresalze der beiden Metalle gelang es Allen (a. a. O.), wie reines Rubidiumsalz, so auch reines Caesiumsalz zu erhalten. Die bei der Krystallisation bleibende letzte Mutterlauge gab eingetrocknet dies Salz. 40 g des Salzgemenges lieferten 12·5 g reines Rubidiumsalz, 23·7 g reines Caesiumsalz und 3·74 g eines Gemenges von beiden. Bunsen kam zu reinem Caesiumsalze nach der Methode, welche sich auf die Zerfliesslichkeit des neutralen weinsauren Caesiums, die Luftbeständigkeit der sauren Weinsäuresalze von Caesium und Rubidium gründet (a. a. O.). Wenn man aus dem Gemenge von Chlorcaesium und Chlorrubidium, durch Verwandlung dieser in Schwefelsäuresalze und Beseitigung der Schwefelsäure mit Barythydrat, eine Lösung von Caesiumhydroxyd und Rubidiumhydroxyd bereitet, aus dem fünften Theile dieser Lösung durch Eindampfen mit kohlensaurem Ammonium ein Gemenge von kohlensaurem Caesium und Rubidium darstellt, dies zu der übrigen Lösung gibt, eindampft und den Rückstand wiederholt mit reinem Alkohol behandelt, so löst dieser Caesiumhydroxyd, während caesionhaltiges kohlensaures Rubidium ungelöst bleibt. Durch wiederholtes Eindampfen der alkoholischen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit wenig Alkohol lassen sich die letzten Spuren von Rubidium entfernen. Auch die Methode von Redtenbacher, Darstellung und fractionirte Krystallisation der Alaune, ist zur Reindarstellung von

Caesiumsalzen sehr geeignet. Nach Godeffroy[1]) führt sie von allen Methoden am schnellsten zum Ziele, namentlich lässt sich der Caesiumalaun schon durch wenige Krystallisationen völlig rein erhalten. Durch fortgesetzte systematische Krystallisation erhielt Godeffroy

Caesiumalaun	völlig rein,			
„	mit Spuren	von	Rubidium,	
Rubidiumalaun	„	„	„	Caesium,
„	völlig rein,			
„	mit Spuren	von	Kalium,	
Kaliumalaun	„	„	„	Rubidium.

Zur Darstellung anderer Salze aus den Alaunen werden dieselben in Wasser gelöst, mit Ammoniak die Thonerde gefällt, eingedampft und das gebildete Ammoniumsulfat durch Glühen entfernt. Es hinterbleiben dann die Sulfate, die leicht in Carbonat oder Chlorid übergeführt werden können. Um aus Caesiumalaun, welcher noch Spuren von Rubidium enthält, reines Caesiumsalz darzustellen, benutzt man zweckmässig das Verhalten von Antimontrichlorid zu Chlorcaesium, mit diesem einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, $SbCl_3 + 6\,CsCl$, zu geben[2]). Das Gemisch der Chloride wird dazu in concentrirter Salzsäure gelöst, mit einer Lösung von Antimontrichlorid in concentrirter Salzsäure versetzt und der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen. Beim Behandeln desselben mit Wasser bildet sich Antimonoxychlorid und das Chlorcaesium geht mit wenig Antimoncaesiumchlorid in Lösung. Diese wird eingedampft und der Rückstand mit Salmiak geglüht, wobei alles Antimon als Antimontrichlorid entweicht. Auch aus dem Rubidiumchlorid lassen sich so Spuren von Caesium völlig entfernen, nur muss dann das Caesiumantimonchlorid noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt werden, um demselben alles Rubidium zu entziehen. Statt Antimonchlorid kann man das Caesium auch aus der Lösung der Salze in concentrirter Salzsäure vermittelst Zinnchlorid als Caesiumzinnchlorid, $SnCl_4, 2\,CsCl$, fällen[3]), dasselbe mit concentrirter Salzsäure waschen, in verdünnter Säure lösen und noch einmal mit concentrirter Säure fällen. Nach Godeffroy ist jedoch die Anwendung des Antimonchlorids vorzuziehen, da auch Rubidiumsalze mit Zinnchlorid einen schwer löslichen Niederschlag geben und Anwesenheit von Ammoniak Verunreinigung mit Ammoniumzinnchlorid bedingt.

Das Metall.

Metallisches Caesium ist noch nicht dargestellt worden. Man wird es, wie Rubidium und Kalium, aus dem verkohlten Weinsäuresalze erhalten können, aber wegen der Seltenheit des Materials konnte der Versuch bislang nicht ausgeführt werden[4]). Durch Elektrolyse des Chlorcaesiums

[1]) Ann. Chem. **181**, 176. — [2]) Godeffroy, Zeitschr. anal. Chem. 1874, 170; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 241 u. a. a. O.; Cossa, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 812. — [3]) Stolba, Dingl. pol. J. **198**, 225 u. **197**, 336; Sharples, Am. Chemist. **3**, 453 (1873). — [4]) Vergl. jedoch L. Smith, Am. Chemist. **6**, 106. Demselben gelang die Darstellung des Caesiums auf keine Weise.

ist das Metall nicht zu gewinnen, aus den bei Rubidium angegebenen Gründen (S. 265). Das Metall, welches sich am negativen Pole ausscheidet, steigt an die Oberfläche des schmelzenden Salzes und verbrennt. Schützt man das Metall durch eine sauerstofffreie Atmosphäre vor der Verbrennung, so wirkt es auf das schmelzende Chlorid, verwandelt dies in Subchlorid, man erhält eine smalteblaue Masse in der Nähe des Eisendrahtes, die von Wasser, unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoffgas, zu einer farblosen, alkalischen Lösung aufgenommen wird. Wendet man als negativen Pol Quecksilber an, das von einer neutralen, concentrirten Lösung von Chlorcaesium bedeckt ist, als positiven Pol Platindraht, so entsteht ein Amalgam des Caesiums, und zwar weit leichter, als unter denselben Umständen das Rubidium-Amalgam entsteht. Das Amalgam erstarrt zu einer silberweissen, körnig krystallinischen Masse, in welcher das Caesium viel leichter oxydirt wird, als das Rubidium in seinem Amalgam (S. 265). Das Caesium ist das positivste der Alkalimetalle.

Die Verbindungen des Caesiums gleichen, mit wenigen Ausnahmen, völlig denen des Rubidiums und werden genau wie diese dargestellt, so dass im Allgemeinen, sowohl hinsichtlich deren Bereitung, als auch hinsichtlich deren Eigenschaften auf die entsprechenden Rubidium-Verbindungen verwiesen werden kann.

Das Spectrum des Caesiums ist hauptsächlich durch die beiden blauen Linien Cs_α und Cs_β charakterisirt (Tafel zu Seite 51), welche in ausserordentlicher Intensität und Schärfe der Begrenzung auftreten. Weniger brauchbar, weil nur bei grösseren Quantitäten bemerkbar, ist die Linie Cs_γ. 0·00005 mg Chlorcaesium rufen noch die Linien Cs_α und Cs_β hervor. Sind neben Caesium andere Alkalimetalle vorhanden, so nimmt die Empfindlichkeit ab; 0·003 mg Chlorcaesium sind noch nachzuweisen, wenn sie mit der 300- bis 400fachen Menge Chlorkalium oder Chlornatrium gemischt sind; in einem Gemenge von 0·001 mg Chlorcaesium und dem 1500fachen Chlorlithium ist das Caesium noch zu erkennen. Die Empfindlichkeit der Probe ist also grösser als bei Rubidium (Bunsen).

Das Atomgewicht des Caesiums ergab sich durch die Chlorbestimmung im Chlorcaesium nach Bunsen [1]) zu 132·99, nach Johnson und Allen [2]) zu 133·036, nach Mercer [3]) zu 133, nach Godeffroy [4]) zu 132·6.

---

1) Pogg. Ann. **119**. 1. — 2) Sill. Am. J. [2] **35**, 94; J. pr. Chem. **89**, 354. — 3) Nach einer Angabe Frankland's, Chem. News **8**, 18. — 4) Ann. Chem. **181**, 189.

Caesium und Sauerstoff.

Mit Sicherheit ist bis jetzt nur das Hydroxyd, CsOH, bekannt. Aus den bei Rubidium angegebenen Gründen ist die Existenz eines Suboxyds wahrscheinlich, und vermuthlich bildet das Caesium auch ein dem Kaliumsuperoxyde analoges Superoxyd.

Caesiumhydroxyd, Aetzcaesion. — Formel: CsOH. — Moleculargewicht = 150.

Das wasserfreie Caesium ist noch nicht dargestellt worden; das Caesiumhydroxyd wird wie das Rubidiumhydroxyd erhalten, dem es in jeder Hinsicht gleicht (Seite 267). Es ist eine graulich-weisse, unter der Glühhitze schmelzende Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst und begierig Kohlensäure anzieht. In Wasser löst es sich unter starker Erwärmung zu einer ätzenden Lauge und wie Kalihydrat ist es auch in Weingeist löslich. Am Platindrahte verdampft es in der Flamme vollständig und färbt dabei die Flamme violett.

Die Salze, welche das Caesium mit den Säuren bildet, verhalten sich gegen Reagentien wie die Rubidiumsalze. Ihre Lösungen werden durch Platinchlorid gelb gefällt, durch Weinsäure und Ueberchlorsäure weiss, krystallinisch u. s. w. Kohlensaures Caesium ist weit löslicher in Alkohol, als kohlensaures Rubidium, ebenso ist zweifach weinsaures Caesium löslicher als das Rubidiumsalz. Ueber die Löslichkeit der Salze im Allgemeinen gilt das S. 267 von den Rubidiumsalzen Gesagte.

Die violette Färbung, welche die Caesiumsalze der Flamme ertheilen, ist noch mehr röthlich als bei den Rubidiumsalzen, das sichere Unterscheidungsmittel von diesen und den Kaliumsalzen ist aber das Spectroskop.

Salze des Caesiums.

Chlorcaesium. — Formel: CsCl. — Moleculargewicht 168·5. — In 100: Cs = 78·95, Cl = 21·05. — Wie Chlorrubidium zu erhalten, dem es völlig gleicht (Seite 268). Es krystallisirt aus der Lösung in kleinen, wasserfreien, undeutlich ausgebildeten Würfeln, bei schneller Krystallisation treten federförmige Gruppirungen auf, wie bei Salmiak und Chlorkalium. Nach Streng krystallisirt es dagegen in Rhomboëdern, deren Flächen stark gerundet sind. Es schmilzt bei angehender Rothglühhitze und ver-

dampft in höherer Temperatur, weit mehr als Chlorkalium. Die erkaltete Schmelze, weiss, undurchsichtig, zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Durch Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft, beim Schmelzen, wird es leicht alkalisch (Bunsen). Das Chlorcaesium gibt mit einer Reihe anderer Metallchloride Doppelverbindungen, die in concentrirter Salzsäure schwerlöslich sind. Die Antimonverbindung hat die Zusammensetzung $SbCl_3, 6CsCl$ und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in grossen Tafeln. Die Zinnverbindung entspricht der Formel $SnCl_4, 2CsCl$, krystallisirt in Octaëdern und hat ein specifisches Gewicht von 3·3308 (Stolba[1]). Auch die Verbindungen $PdCl_2, 2CsCl$, $2(MnCl_2, 2CsCl) + 5H_2O$ und $AuCl_3, CsCl$ sind dargestellt worden (Godeffroy[2]).

Die blaue Färbung, welche das Chlorcaesium bei der Elektrolyse in der Nähe des negativen Poles erhält, rührt wahrscheinlich von einem Subchloride her.

Schwefelsaures Caesium, neutrales. — Formel: Cs_2SO_4. — Moleculargewicht = 362. — In 100: Cs_2O = 77·9, SO_3 = 22·1. — Wie das schwefelsaure Rubidium zu erhalten, dem es gleicht. Das Salz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in der Form von kurzen plattgedrückten Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und luftbeständig sind. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist weit grösser als die des Kaliumsalzes; 100 Thle. Wasser lösen bei — 2° C. 158·7 Thle., schwefelsaures Caesium nur 8 Thle. schwefelsaures Kalium. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Das Salz bildet Alaune und die bekannten, bei schwefelsaurem Rubidium erwähnten Doppelsalze.

Trägt man kohlensaures Caesium in sehr überschüssige Schwefelsäure, verdampft die Lösung und erhitzt schliesslich bis zur beginnenden Rothgluth, so ist alle überschüssige Schwefelsäure entwichen und eine wasserklare Schmelze entstanden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt und aus pyroschwefelsaurem Caesium besteht: $Cs_2S_2O_7$. Erhitzt man dann stärker, so geht unter starkem Schäumen wasserfreie Schwefelsäure weg und neutrales Salz bleibt als weisse Masse zurück. Aus seiner, stark sauer reagirenden Lösung krystallirt das saure schwefelsaure Caesium, $CsHSO_4$, ebenfalls wasserfrei in kleinen rhombischen luftbeständigen Prismen.

Salpetersaures Caesium: $CsNO_3$. — Wie das Rubidiumsalz zu erhalten, dem es gleicht. Je nachdem man das Salz langsam oder rasch aus seiner Lösung sich ausscheiden lässt, besitzen die Krystalle einen verschiedenen Habitus. Durch langsame Verdunstung bei 14° C. gebildet, gehören die Krystalle dem hexagonalen Systeme an und bestehen sie aus kleinen glasglänzenden Prismen, die isomorph sind mit dem Rubidiumsalze. Bei schneller Krystallisation entstehen lange, spiessige gestreifte Prismen, welche longitudinale Höhlungen einschliessen. Das Salz ist wasserfrei, schmilzt unterhalb der Rothglühhitze und entlässt bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff, indem Salpetrigsäuresalz entsteht, dem sich später unter Aufnahme von Wasser aus der Luft Aetzcaesion beimengt. Es ist weniger löslich in Wasser als Kaliumsalpeter (100 Thle. Wasser von 3·2°

---

[1]) Dingl. pol. J. **198**, 225. — [2]) Arch. Pharm. (3) **12**, 47.

lösen 10·58 Thle. $CsNO_3$) und schmeckt wie dieser salzig, bitterlich, kühlend. Von Alkohol wird es nur in geringer Menge aufgenommen.

Kohlensaures Caesium, neutrales. — Formel: Cs_2CO_3. — Moleculargewicht = 326. — Das Salz wird wie das entsprechende Rubidiumsalz dargestellt (Seite 270). Aus der syrupdicken Lösung schiesst es in undeutlichen, wasserhaltigen Krystallen an, welche an der Luft rasch zerfliessen, beim Erhitzen in Krystallwasser schmelzen und das wasserfreie Salz als sandige, bei Rothglühhitze schmelzende, weisse Masse hinterlassen, die ungemein hygroskopisch ist und nach und nach vollständig zerfliesst. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, die Reaction ist noch bemerkbar, wenn die Lösung nur $^1/_{10000}$ des Salzes enthält; im concentrirten Zustande fühlt sie sich schlüpfrig an, indem sie auf die Haut wirkt. Bemerkenswerth ist die Löslichkeit des kohlensauren Caesiums in Alkohol, wodurch es sich wesentlich von den anderen kohlensauren Alkalien unterscheidet. 100 Thle. Alkohol lösen bei 19°C. 11·1 Thle., bei dem Siedepunkte des Alkohols 20·1 Thle. des Salzes auf. In der alkoholischen Lösung bilden sich bei schnellem Abkühlen kleine körnige Aggregate; aus einer etwas Aetzcaesion enthaltenden Lösung schiessen bisweilen zolllange blätterige Nadeln an.

Silicowolframsaures Caesium, $Cs_8SiW_{12}O_{42}$, wird wie das entsprechende Rubidiumsalz (S. 271) dargestellt und bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° nur 0·005 Thle., bei 100° 0·52 Thle., oder 1 Thl. Salz löst sich bei 20° in 20 000 Thln., bei 100° in 200 Thln. Wasser. In Alkohol ist das Salz vollkommen unlöslich, ebenso in salzsäurehaltigem Wasser, löslich dagegen in ammoniakhaltigem (Godeffroy).

Was über die quantitative Bestimmung und Scheidung des Rubidiums gesagt ist, gilt auch für die quantitative Bestimmung und Scheidung des Caesiums (Seite 271). In Gemischen von Chlorcaesium und Chlorrubidium, oder Chlorkalium, wird die Menge beider Alkalimetalle am genauesten durch die indirecte Analyse ermittelt. Das Caesium wird sich auch annähernd genau durch Ausfällen mit Antimontrichlorid oder Zinnchlorid bestimmen lassen (Seite 275).

Natrium.

Literatur: Die ältere Literatur des Natriums ist im Wesentlichen die des Kaliums.

Zeichen Na. — Atomgewicht 23.

Das Natrium hat seinen Namen vom Natron erhalten, dem seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannten Alkali; die Franzosen nennen das Alkali *Soude*, die Engländer *Soda*, deshalb heisst bei ihnen das Metall *Sodium*.

Dieselben Ursachen, welche es unmöglich machen, dass Kalium und dessen Oxyd, das Kali, in der Natur im freien Zustande vorkommen, machen auch das Vorkommen des Natriums und dessen Oxyds, des Natrons, im freien Zustande unmöglich; das Metall wird durch Luft und Wasser augenblicklich oxydirt und das in Wasser lösliche Natron ist mit ausserordentlichem Vereinigungsstreben zu Säuren begabt.

Das Natrium findet sich, wie das Kali, als Silicat (Kieselsäuresalz) in vielen und ausgezeichneten Mineralien der ältesten Formation, so im Natronfeldspath (Albit) und im Labrador, und es begleitet das Kali sehr oft in den kalihaltigen Mineralien, z. B. im gewöhnlichen Feldspathe. Aus den Mineralien der älteren Formation, in der es, wie das Kali, niemals fehlt, ist es wie das Kali und mit demselben in die jüngeren Formationen gekommen, bis herab auf die Ackerkrume. In unermesslicher Menge wird ferner das Natrium in Verbindung mit Chlor angetroffen im Kochsalz (Chlornatrium), während das Vorkommen des Kaliums als Chlorkalium im Vergleich damit nur unbedeutend erscheint. Auch andere lösliche Natriumsalze kommen in der Natur häufiger vor als Kaliumsalze (siehe Natron). Die natürliche Verbindung von Fluornatrium und Fluoraluminium, das Mineral Kryolith, hat man in neuerer Zeit in erheblicher Menge in Grönland gefunden.

Aus den natronhaltigen Mineralien, dem Kochsalze u. s. w., gelangen Natriumverbindungen in die Pflanzen, und durch die Pflanzen, welche als Nahrungsmittel für den thierischen Organismus dienen, werden sie diesem zugeführt, wo sie in weit grösserer Menge zurückbleiben als die Kaliumverbindungen.

Wegen des so ausgedehnten und reichlichen Vorkommens des Kochsalzes, einer löslichen Natriumverbindung, aus welcher sich alle anderen Natriumverbindungen direct oder indirect bereiten lassen, dienen die Mine-

ralien, welche kieselsaures Natrium enthalten, niemals zur Darstellung von Natriumverbindungen, und wird auch die Asche der Pflanzen, selbst wenn dieselbe reich ist an Natriumsalzen, bei weitem weniger zur Gewinnung von Natriumverbindungen benutzt, als die Asche der Kalipflanzen zur Gewinnung von Kaliumverbindungen; das Kochsalz ist die unerschöpfliche Hauptquelle der Natriumverbindungen; von den anderen natronhaltigen Mineralien wird nur der Kryolith darauf verarbeitet.

Darstellung des Metalls.

Davy erhielt das Natrium durch Zersetzung des Natronhydrats (Aetznatrons) mittelst der Volta'schen Säule, nachdem das Kalium aus Kalihydrat auf diesem Wege von ihm dargestellt war. Jetzt stellt man das Metall aus kohlensaurem Natrium im Wesentlichen auf dieselbe Weise dar, wie das Kalium aus kohlensaurem Kalium. Der Process gelingt leichter, theils weil die Zersetzung des Natrons durch die Kohle leichter erfolgt, theils weil das Natrium keine Verbindung mit dem Kohlenoxyde eingeht, man also nicht mit den lästigen schwarzen Massen zu kämpfen hat, welche bei der Darstellung des Kaliums auftreten.

Das kohlensaure Natrium muss vollkommen rein, durch Entwässern des krystallisirten Salzes erhalten sein; es darf nicht schwefelsaures Natrium und Kochsalz enthalten. Neben der Kohle wird auch hier kohlensaures Calcium (Kreide) angewandt, welches das Schmelzen der Masse verhindert und die Verdampfung des Natriums in dem entstehenden Kohlenoxydgase befördert. Die völlig ausgetrockneten, zermahlenen oder gepulverten und gesiebten Materialien werden auf das Innigste gemengt. Das Gemenge wird wiederholt gesiebt und möglichst rasch verbraucht, damit es nicht Feuchtigkeit anziehe. Zweckmässig calcinirt man dasselbe vorher, wodurch das Volumen vermindert wird und mehr davon in die Retorte geht; es muss während der Operation so erweichen, dass es sich an die Gefässwand anlegt. Man kann Holzkohlen anwenden, besser aber sind fette, mit langer Flamme brennende Steinkohlen; diese geben während des ganzen Reductionsprocesses wasserstoffhaltige Gase, zuletzt selbst reines Wasserstoffgas, welches wiederum die Verflüchtigung des Natriums befördert und das Metall schützt.

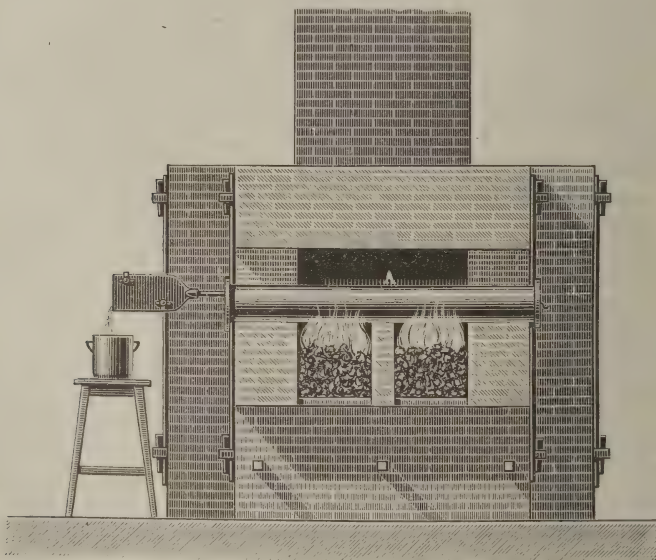
Die folgenden Mischungen werden empfohlen: 4 kohlensaures Natrium mit 1 feinem Kohlenpulver innigst gemischt und dann noch 2 gröber gepulverte Kohle hinzugesetzt (Schödler). — Kohlensaures Natrium 717, Holzkohle 175, kohlensaures Calcium 108. Das innige Gemenge von den Materialien wird mit Oel zu einem Teige angestossen und dieser in einem bedeckten Tiegel geglüht. — Kohlensaures Natrium 20, Steinkohle 9, kohlensaures Calcium 3. Bei der fabrikmässigen Bereitung des Metalls nach Deville wendet man 30 kohlensaures Natrium, 13 magere Steinkohle und 5 Kreide an, welche alle für sich auf das Feinste gepulvert, gemengt und nochmals zusammen gemahlen werden.

In den Laboratorien dient zur Darstellung des Natriums derselbe Apparat, welcher zur Darstellung des Kaliums benutzt wird, eine Quecksilberflasche als Retorte und die flache Vorlage von Donny und Mareska

(Seite 58). Nachdem die Operation durch starkes Cokesfeuer in Gang gekommen ist, entweichen reichlich gelbe Dämpfe, welche nach einer halben Stunde einem weissen Rauche Platz machen. Man legt die Vorlage nicht eher an, als bis ein in die Röhre der Retorte gesteckter Eisenstab sich mit Natrium bedeckt, das an der Luft verbrennt. Anstatt die Vorlage wagerecht zu befestigen, kann man sie senkrecht befestigen und unter das offene Ende derselben ein gusseisernes Gefäss stellen, worin sich etwas wenig flüchtiges Petroleum befindet; das verdichtete und flüchtige Natrium tropft dann in dies Gefäss, ohne sich zu entzünden (siehe unten). Verläuft die Operation regelmässig, so resultirt sofort reines Metall. Sollte sich die Vorlage verstopfen, so vertauscht man sie gegen eine andere, die vorher auf dem Ofen auf 200° bis 300° C. erhitzt worden ist. Das erhaltene Metall wird unter Steinöl geschmolzen und in eiserne Formen in Barren gegossen; es entzündet sich dabei niemals.

Bei der fabrikmässigen Bereitung des Natriums, welche jetzt, behufs der Verwendung des Metalls zur Darstellung von Aluminium, in verhältnissmässig grossartigem Maassstabe geschieht, dienen als Retorten genietete oder gezogene und gelöthete Röhren von etwa 10 bis 12 mm dickem Eisenblech, die 120 cm lang sind und ungefähr 15 cm im Durchmesser haben. Sie gleichen den Ofenröhren und werden nicht unmittelbar dem Feuer ausgesetzt, sondern erhalten einen Beschlag von sehr magerem feuerfestem Lehme, werden auch wohl noch in weitere Röhren von feuerfestem Thon gesteckt, in welchem Falle man dann den Zwischenraum mit

Fig. 54.



Pulver von feuerfesten Ziegeln ausfüllt, dasselbe feststampfend. Fig. 54 zeigt diese Retorten.

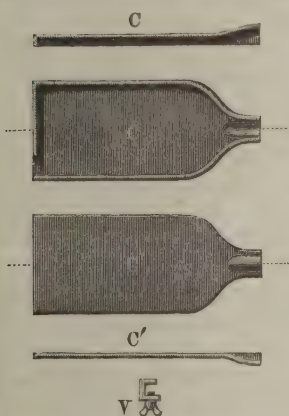
In die Eisenplatte, welche die eine Mündung der Röhrenretorte verschliesst, wird dicht an der Wand die Oeffnung für die kurze eiserne

Röhre gebohrt, an welcher man die Vorlage befestigt. Die andere Mündung ist offen und durch einen eisernen Stöpsel verschliessbar. In Manchester wendet man nach Lunge schmiedeeiserne Röhren von 1·066 m Länge und 0·127 m Durchmesser an, welche an den Enden durch schmiedeeiserne, mit Chamottethon gedichtete Stopfen verschlossen sind, von denen einer das Ableitungsrohr zur Vorlage enthält. Die Röhren sind zum Schutze mit einem Graphitmantel umgeben.

Die Retorten liegen zu zweien oder dreien in einem Flammenofen, welcher der Länge nach durch eine Mauer aus feuerfesten Steinen in zwei Abtheilungen getheilt ist; die Mauer dient zur Unterstützung der Mitte der Retorten, wie es aus der Abbildung ersichtlich ist. Als Heizmaterial wird ein Gemenge von Steinkohlen und Cokes benutzt. Sobald die Retorten weissglühend sind, trägt man das Gemisch der Materialien, in Papierpatronen gefüllt, mittelst einer halbcylindrischen Schaufel ein und schiebt die Patronen an die Stelle, wo sie liegen sollen. Das Gemisch muss zuvor in Tiegeln oder Röhren sehr stark erhitzt sein, nicht allein um es zu verdichten und eine grössere Ladung davon einbringen zu können, sondern auch um das Verstäuben beim Eintragen zu verhindern. Dessenungeachtet ist es zweckmässig, während des Eintragens einen glühenden Eisenstab in die Abzugsröhre zu stecken, um das Verstopftwerden derselben durch Staub zu verhüten. Nach dem Beschicken der Retorten schliesst man die Eintragsöffnung mit dem Stöpsel, ohne diesen fest einzudrücken, damit er sich ohne Schwierigkeit wieder entfernen lässt. Etwas Thonbrei beseitigt das Entweichen von Dämpfen aus der Fuge, wenn es stattfinden sollte.

Anfangs entweichen aus dem wieder geöffneten Abzugsrohre die Gase des verkohlenden Papiers und die etwa vorhandene Feuchtigkeit; die Vorlage wird angelegt, sobald die Natriumdämpfe erscheinen. Die Vorlage gleicht der früher beschriebenen von Donny und Mareska, die Modificationen ergeben sich aus der Fig. 55. Während des Ganges der Reduction schiesst ein Gasstrom aus der Vorlage und verbrennt; das condensirte Natrium bleibt in der Vorlage noch flüssig und fliesst tropfenweise in ein untergestelltes, mit hochsiedendem Petroleum gefülltes Gefäss.

Fig. 55.



Der Process der Reduction dauert etwa 4 Stunden, und die Ausbeute an Metall ist um so reichlicher, je rascher derselbe vorschreitet. Nach Beendigung desselben besprengt man den Stöpsel mit etwas Wasser, wonach er sich leicht herausnehmen lässt; dann zieht man den Rückstand aus den Retorten, welcher noch die Gestalt der Patronen, aber ein weit geringeres Volumen hat, und beschickt die Retorten von Neuem [1]). Das erhaltene Natrium wird unter Petroleum zusammen-

[1]) Sainte-Claire Deville, Ann. chim. phys. **46**, 415, mit Abbildungen der Apparate; Dingl. pol. J. **141**, 303; Pol. Centralblatt 1856, 858. — Pelouze et Fremy, Traité de chimie. — Girardin, Leçons de chimie élémentaire. —

geschmolzen und in quadratische Stangen von 2·5 cm Dicke und 0·3 m Länge oder in viereckige Blöcke gegossen.

Röhrenretorten der beschriebenen Art, aber kleiner, wendet man jetzt auch anstatt der Quecksilberflaschen an, wenn man Natrium in dem gewöhnlichen sogenannten Kaliumofen darstellen will.

Die Ausbeute an Metall bleibt bei gehörig geleiteter Reduction nur wenig hinter der berechneten Ausbeute zurück, so dass das Natrium, bei dem niedrigen Preise des kohlensauren Natriums, der Retorten und des Heizmaterials verhältnissmässig billig zu stehen kommt. In Salindres, wo man nach dem Verfahren Deville's arbeitet, erhält man von 9 kg Soda 1 kg Natrium und dieses kostet dort 11 Frcs. 32 Cent. (Lunge). Bei uns kostet das Kilogramm 18 bis 20 Mark.

Das Metall.

Das Natrium ist silberweiss, weisser als das Kalium. Die frische Schnittfläche, welche die Farbe und den Glanz des Metalls sehr gut zeigt, läuft aber augenblicklich an, indem sie sich mit einem Hauche von Oxyd überzieht. Die Fläche phosphorescirt, ebenso ein Strich, den man mit dem Metalle macht (Linnemann, siehe Kalium). Um es mit silberglänzend bleibender Oberfläche aufzubewahren, kann man das Natrium in einem stellenweise federkieldick ausgezogenen Glasrohre im Wasserstoffstrome erhitzen, so dass es in die einzelnen Abtheilungen hineindestillirt, und diese dann abschmelzen. R. Böttger[1]) bringt das Natrium in eine starken Alkohol enthaltende Schale, so lange, bis sich eine rein metallische Oberfläche gebildet hat, hierauf schnell in eine zweite Schale mit reinem Petroleumäther und endlich aus dieser in eine dritte Schale, welche eine gesättigte Lösung von reinem Naphtalin in Petroleumäther enthält. Das Natrium krystallisirt nach Schädler in Würfeln, nach Long[2]) in quadratischen, spitzen Octaëdern. Man erhält es so, indem man etwa 100 g des Metalls in einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre schmilzt, welche an einer Stelle etwas verengert und dort mit einem Stückchen Drahtnetz abgesperrt ist, durch welches man das geschmolzene Metall laufen lässt, um alles Oxyd zurückzuhalten; es wird dann wieder geschmolzen, zum Theil erstarren gelassen und der flüssige Antheil durch plötzliches Umkehren der Röhre abgegossen. Es hinterbleiben dann gestreifte, spitze Octaëder mit rosafarbenem Schimmer. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Natrium so weich, dass es sich mit den Fingern zusammendrücken lässt; beim Gefrierpunkte ist es härter, bei 95·6° C. schmilzt es (Bunsen[3]). Nach Regnault erstarrt das geschmolzene Metall bei 97·63° C. (corrigirt). In der Rothglühhitze verdampft es in Dämpfen, welche in dünnen Schichten farblos, in dicken eigenthümlich purpurfarben erscheinen (Roscoe und Schuster); es lässt sich etwas leichter destilliren wie Kalium.

Das specifische Gewicht des Metalls ist bei 15° C. 0·972 (Gay-Lussac und Thénard), bei 0° 0·985 gegen Wasser von 3·9° (Schröder); 0·9735

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1536. — [2]) Chem. Soc. J. **13**, 122. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 368.

bei 13·5°, 0·9743 bei 10° (Baumhauer[1]). Es leitet gut Wärme und Elektricität. Die specifische Wärme ist zwischen — 34 und 7°, nach Regnault = 0·2934.

Das Natrium oxydirt sich, wie angegeben, an der Luft sehr leicht, indess doch nicht so schnell als Kalium. Es muss wie das Kalium unter Steinöl aufbewahrt werden. Man kann es vorsichtig schmelzen und giessen, ohne dass es sich entzündet, aber zum anfangenden Glühen erhitzt verbrennt es mit gelber Flamme. In flüssigem Ammoniak ist es ebenso wie Kalium mit blauer Farbe löslich und bleibt beim Verdunsten des Ammoniaks unverändert zurück. (2. Abth., S. 89.)

Auf Wasser geworfen wird das Natrium lebhaft oxydirt; es entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält eine Lösung von Natron. Entzündung erfolgt hierbei nicht, wie es bei dem Kalium der Fall ist. Ist aber die Temperatur des Wassers höher als 60° C., oder wird das Wasser durch Auflösen von arabischem Gummi in demselben zähflüssig gemacht, wodurch das Metall genöthigt ist, länger an einer Stelle zu bleiben, und wobei die freiwerdende Wärme nicht so schnell abgeleitet werden kann, so tritt Entzündung ein, ebenso wenn man die Oberfläche des Wassers mit Fliesspapier belegt und auf dieses das Metall wirft. Die Flamme ist gelb.

Das Vereinigungsstreben des Natriums zu Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w. ist nicht viel weniger gross als das des Kaliums; es kann deshalb zur Entziehung von Sauerstoff, Chlor u. s. w. anstatt des Kaliums benutzt werden und wird statt dessen ganz gewöhnlich benutzt, weil es weit billiger ist (siehe Kalium, Seite 67).

Mit Kalium bildet das Natrium in dem Verhältnisse von 10 Thln. Natrium zu 16 Thln. Kalium eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legirung, welche bei 8° breiartig und bei niederer Temperatur fest wird, bei einem grösseren Kaliumgehalte bleibt sie noch bei 0° flüssig. Wie schon S. 65 angegeben, lässt sich eine solche Legirung durch Einwirkung von Natrium auf essigsaures Kalium erhalten.

Das Spectrum des Natriums zeigt nur eine, aber sehr glänzende gelbe Linie, welche mit der Linie *D* des Sonnenspectrums zusammenfällt. Dieselbe lässt sich bei Anwendung stark brechender Prismen in zwei nahe neben einander liegende Linien zerlegen (Kirchhoff und Bunsen), bei noch weiter gehender Auflösung des Spectrums in neun Einzellinien (Cooke[2]). Ist die Flammentemperatur sehr hoch und die Menge der angewandten Substanz gross, so zeigen sich in der nächsten Umgebung der Linie Spuren eines continuirlichen Spectrums[3]). Am deutlichsten erscheint die Natriumlinie bei Anwendung von Natrium und dessen Chlor-, Brom-, Jod-, Sauerstoffverbindungen, sowie den schwefelsauren und kohlensauren Salzen. Die Menge der anzuwendenden Salze braucht nur eine ganz ausserordentlich kleine zu sein. Bunsen und Kirchhoff verpufften in einer vom Standorte des Spectralapparates möglichst entfernten Ecke des Beobachtungszimmers (von ungefähr 60 cbm Inhalt) 3 mg chlorsaures Natrium mit Milchzucker, während eine nicht leuchtende Lampe vor dem Spalte beobachtet wurde. Schon nach wenigen Minuten gab die allmälig sich hochgelblich färbende Flamme eine starke Natriumlinie,

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **6**, 655. — [2]) Chem. News **8**, 8; Rutherford, Sill. Am. J. [2] **35**, 407. — [3]) Bezüglich der Umkehrung der Natriumlinie vergl. S. 53.

welche erst nach 10 Minuten wieder vollständig verschwunden war. Es berechnet sich daraus, dass in einem Gewichtstheile der Zimmerluft nicht einmal $^1/_{20\,000\,000}$ Gewichtstheil Natronrauch suspendirt sein konnte und dass das Auge noch weniger als $^1/_{3\,000\,000}$ mg des Natriumsalzes zu erkennen vermag. Auf der grossen Empfindlichkeit dieser Natriumreaction beruht es, dass alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit beim Erhitzen in der Flamme die Natriumreaction zeigen. Ein haarförmiger Platindraht, den man durch Ausglühen von jeder Spur Natron befreit hat, zeigt die Reaction auf das Deutlichste wieder, wenn man ihn einige Stunden der Luft ausgesetzt hat, und es genügt das Abklopfen eines bestaubten Buches, um in einer Entfernung von wenigen Schritten das heftigste Aufblitzen der Natriumlinie zu bewirken.

Das Absorptionsspectrum des Natriumdampfes ist von Roscoe und Schuster[1]) untersucht. Der Dampf gibt bei niederer Temperatur zuerst eine Bänderreihe im Blau, dann Bänder in Roth und Gelb bis zur *D*-Linie, welche sich verbreitert und eine Reihe feiner Streifen in Orange verdeckt. Bei Rothgluth wird der ganze rothe, der grüne und theilweise der blaue Abschnitt des Spectrums absorbirt.

Das Atomgewicht des Natriums wurde durch die Bestimmung des Chlors im Chlornatrium als Chlorsilber von Berzelius zu 23·105, von Penny zu 23·043, von Dumas zu 22·998 und zuletzt von Stas mit grosser Genauigkeit zu 23·0435 bestimmt (O = 16, Ag = 107·93).

---

[1]) Lond. Roy. Soc. Proc. **22**, 362.

Natrium und Wasserstoff.

Natriumhydrogenid.

Formel: Na_2H_4.

Beim Erhitzen von Natrium im Wasserstoffstrome absorbirt 1 Vol. des Metalls zwischen 300 und 421° und unter 0·76 m Druck 327 Vol. Wasserstoff, entsprechend obiger Formel, welche 328 Volum verlangt. Bei höherem Drucke wird mehr Wasserstoff, jedoch in wechselnden Mengen aufgenommen. Das Natriumhydrogenid ist silberweiss, metallglänzend, hat ein specifisches Gewicht von 0·959 und schmilzt etwas leichter als Natrium. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich, wird aber vor dem Schmelzen spröde und krystallinisch. Es kann im Wasserstoffstrome unzersetzt geschmolzen werden, beginnt aber zwischen 330 und 430° sich zu dissociiren. Die Spannung des entwickelten Wasserstoffs beträgt nach Troost und Hautefeuille[1]), welche die Verbindung zuerst dargestellt und genau untersucht haben:

bei 330° . . .	28 mm	bei 390° . . .	284 mm
„ 340 . . .	40 „	„ 400 . . .	447 „
„ 350 . . .	57 „	„ 410 . . .	598 „
„ 360 . . .	75 „	„ 420 . . .	752 „
„ 370 . . .	100 „	„ 430 . . .	910 „
„ 380 . . .	150 „		

[1]) Compt. rend. **78**, 809; Ann. chim. phys. [5] **2**, 273.

Natrium und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Natrium, wie das Kalium, ein basisches Oxyd, das Alkali Natron, Na_2O, ein Suboxyd, dessen Zusammensetzung nicht genau bekannt ist (vielleicht ein Oxydul, Na_4O), und ein Superoxyd, Na_2O_2 (Harcourt).

Natriumsuboxyd wird wie das Kaliumsuboxyd erhalten und gleicht diesem im Allgemeinen völlig (Seite 70).

Natriumoxyd, Natron.

Soude der Franzosen, *Soda* der Engländer. Früher mineralisches Laugensalz (Seite 55). — Formel: Na_2O. — Moleculargewicht = 62. — In 100: Na = 74·2, O = 25·8.

Wie schon Seite 280 angeführt wurde, findet sich das Natron in der Natur als kieselsaures Natrium in Verbindung mit anderen Silicaten, namentlich mit Thonerdesilicaten, in verschiedenen, sehr ausgezeichneten Mineralien, so im Albit (10 Proc. Natron), Analcim (14 Proc.), Natrolith (16 Proc.), Oligoklas (9 Proc.), Sodalith (25 Proc.). Bei der kieselsauren Thonerde wird die Zusammensetzung dieser Mineralien angegeben werden. Geringe Mengen von Natron begleiten oft das Kali in den Kalimineralien. Es kommt ferner in Verbindung mit Borsäure (natürlichem Borax), mit Salpetersäure (Chilisalpeter), mit Schwefelsäure (Glauberit) und mit Kohlensäure (Trona) vor.

Neben dem Kali enthalten die Pflanzen stets auch Natron, und die Pflanzen, welche nur auf einem Boden gedeihen, der reich ist an Natriumverbindungen, oder welche im Meere wachsen, nehmen Natron und Kochsalz in reichlicher Menge auf (Strandpflanzen, Salzpflanzen, Seepflanzen). Durch die Pflanzennahrung kommen Natriumverbindungen in den thierischen Körper, und sie werden in diesem, wie schon oben erwähnt, in grösserer Menge zurückgehalten, als die Kaliumverbindungen.

Wenn man das Natron auf nassem Wege aus seinen Verbindungen abscheidet, so verbindet es sich stets mit Wasser zu Hydrat, wie das Kali. Das wasserfreie Natron kann nur mit Hülfe von Natrium dargestellt werden, auf dieselbe Weise wie das wasserfreie Kali, dem es im Allgemeinen völlig gleicht (Seite 71). Es ist eine graue Masse, welche in starker Rothgluth

schmilzt, ein specifisches Gewicht von 2·805 besitzt (Karsten) und sich begierig mit Wasser vereinigt. Die Bildungswärme in wässeriger Lösung (Na_2O, aq.) beträgt nach Thomsen 155 260 Wärmeeinheiten pro Molecül. — Glüht man salpetersaures Natrium und Braunstein, so wird die Salpetersäure vollständig zersetzt und es bleibt ein Gemenge von Natron und Braunstein zurück (Wöhler[1]).

Natriumhydroxyd.

Natronhydrat, Natriumhydrat.

Formel: NaOH. — Moleculargewicht = 40. — In 100: $Na_2O = 77·5$, $H_2O = 22·5$.

Wenn sich Natrium auf Wasser oxydirt (Seite 285), so entsteht eine Lösung von Natronhydrat, entsteht Natronlauge. Der hohe Preis des Metalls gestattet begreiflich nicht, die Lauge und das Hydrat, das Aetznatron für gewöhnliche Zwecke (S. 290), so darzustellen. Man bereitet in der Regel die Natronlauge und das Aetznatron aus kohlensaurem Natrium, mittelst Kalk, ganz auf die Weise wie die Kalilauge und das Aetzkali aus kohlensaurem Kalium, so dass in Bezug auf das specielle Verfahren der Bereitung auf Seite 72 u. f. verwiesen werden kann.

Wendet man wasserfreies kohlensaures Natrium an, so wird dasselbe in ungefähr 11 Thln. Wasser gelöst, nimmt man krystallisirtes Salz, worin 63 Proc. Wasser enthalten sind, so reichen 4 Thle. Wasser aus. Für jenes berechnen sich auf 10 Thle. 5·5 Thle. Kalk, für dieses 2 Thle. Diese Menge Kalk und noch etwas mehr wird abgewogen, gelöscht und nach und nach in die siedende Lösung eingetragen, bis dieselbe frei ist von Kohlensäure (Seite 73). Die von dem Bodensatze durch Absetzenlassen, Abgiessen oder Abheben getrennte Lauge, namentlich die erstere, stärkere Lauge, kann für viele Zwecke ohne Weiteres benutzt werden (a. a. O.).

Der Grad der Reinheit der erhaltenen Lauge ist abhängig von dem Grade der Reinheit des angewandten kohlensauren Natriums, und über diesen entscheidet der Zweck, für welchen die Lauge dienen soll. Das krystallisirte kohlensaure Natrium liefert sehr reine Lauge, das calcinirte Sodasalz eine Lauge, die mehr oder weniger Kochsalz und schwefelsaures Natrium enthält.

Bei der Darstellung grösserer Mengen der Lauge, wobei das Erhitzen der Lösung des kohlensauren Natriums in Kesseln nicht wohl ausführbar ist, löst man das kohlensaure Natrium in grossen hölzernen Kübeln oder Bottichen in heissem Wasser, setzt zu der Lösung die erforderliche Menge zu Brei gelöschten Kalk, lässt die Masse unter öfterem Umrühren einige Zeit stehen und zieht die klare Lauge ab. Der Bodensatz gibt, mit Wasser angerührt, eine schwächere Lauge (Seite 74). Auch im Kleinen kann man, natürlich in Glasgefässen, auf ähnliche Weise operiren.

Soll die erhaltene Lauge concentrirt werden, so geschieht dies durch Eindampfen in eisernen Kesseln, unter den Vorsichtsmaassregeln, welche für das Eindampfen der Kalilauge angegeben sind (Seite 75). Eine

[1]) Ann. Chem. Pharm. 119, 375.

Lauge von 1·33 specifischem Gewichte ist der *Liquor Natri caustici* mancher Pharmacopöen; sie enthält 24 Proc. Natron. Durch weiteres Eindampfen der Lauge bereitet man das trockene und das geschmolzene Aetznatron, das *Natrum causticum siccum* und *fusum*. Auch hier wird ganz auf die Weise verfahren, wie es für die entsprechenden Kalipräparate beschrieben ist (Seite 76). In Stangenform kommt aber das *Natrum causticum fusum* nicht vor.

Bei dem Eindampfen einer Natronlauge, welche kohlensaures Natrium, schwefelsaures Natrium, überhaupt Salze enthält, scheiden sich diese aus, in dem Maasse, als die Concentration einen gewissen Grad übersteigt, und können herausgezogen werden. Dadurch, und weil auch manche Salze und Verunreinigungen der Lauge mit Aetznatron nicht zusammenschmelzen (Seite 77), ist es möglich, aus unreinen Laugen ein reineres geschmolzenes Aetznatron zu erzielen, so aus den Mutterlaugen von der Sodafabrikation, welche neuerlichst in sehr ausgedehntem Maasse auf Aetznatron verarbeitet werden (siehe Sodafabrikation). Es kann vortheilhaft sein, die Natronlauge durch Lösen dieses Aetznatrons in Wasser darzustellen.

Chemisch reines Aetznatron wird am besten mit Hülfe von metallischem Natrium dargestellt. Die Magnesium Metal Company zu Manchester verfährt nach Lunge[1]) folgendermaassen. In ein tiefes, ungefähr 18 l fassendes, halbkugeliges Silbergefäss wird ein Tropfen destillirtes Wasser gebracht; dann wird ein Block von reinem Natrium zu quadratischen Stücken von etwa 37 mm Seitenlänge zerschnitten und eines derselben auf den Wassertropfen gelegt. Das von aussen durch einen Strom kalten Wassers gekühlte Gefäss wird dabei fortwährend gedreht, um dem zerfliessenden Natrium eine möglichst grosse kühlende Oberfläche zu geben und Explosionen zu verhindern, und dann zu der milchigen Masse abwechselnd Natriumstücke und Wassertropfen so lange hinzugefügt, bis mehrere Pfunde des Metalls verbraucht sind. Der dicke Rückstand wird zum Vertreiben des überschüssigen Wassers zum Rothglühen erhitzt und das geschmolzene Hydroxyd in Formen gegossen.

Das reine Natriumhydroxyd, NaOH, (Aetznatron) gleicht im Wesentlichen dem Aetzkali. Es ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse vom specifischen Gewichte 2·0 nach Dalton, 2·13 nach Filhol, welche unter Rothglühhitze schmilzt und in höherer Temperatur als Kaliumhydroxyd ohne Wasser zu entlassen verdampft. Bei der Schmelzhitze des Gusseisens zerfällt es wie die entsprechende Kaliumverbindung in seine Elemente. Es ist in Wasser sehr leicht und unter beträchtlicher Erhitzung löslich, zieht wie das Aetzkali Feuchtigkeit aus der Luft an, zerfliesst, wird aber allmälig wieder fest, durch Aufnahme von Kohlensäure, da das kohlensaure Natrium nicht, wie das kohlensaure Kalium, ein zerfliessliches Salz ist. Auch von Weingeist wird es gelöst (Seite 79). Die Bildungswärme des Natriumhydroxyds beträgt nach Thomson pro Molecül 102 030, die Lösungswärme 9780 Wärmeeinheiten.

Die Natronlauge gleicht ebenfalls wesentlich der Kalilauge; sie ist eine ätzende, stark alkalische Flüssigkeit, welche Fette verseift, thierische Stoffe, z. B. Wolle, auflöst. Sie zieht mit grosser Begierde Kohlensäure

---

[1]) Dingl. pol. J. **186**, 308; Handbuch der Sodaindustrie **2**, 520.

aus der Luft an und greift mattes Glas an, muss deshalb unter Anwendung der Vorsichtsmaassregeln aufbewahrt werden, welche für die Kalilauge mitgetheilt sind (Seite 74).

Die folgende von Gerlach[1]) nach Versuchen von Schiff[2]) berechnete Tabelle ergibt den Gehalt der Lauge an Natron bei verschiedenen specifischen Gewichten bei 15°.

Procent-gehalt der Lösung	Specifisches Gewicht bei einem Procentgehalte an		Procent-gehalt der Lösung	Specifisches Gewicht bei einem Procentgehalte an	
	Na_2O	NaOH		Na_2O	NaOH
1	1·015	1·012	31	1·438	1·343
2	1·020	1·023	32	1·450	1·351
3	1·043	1·035	33	1·462	1·363
4	1·058	1·046	34	1·475	1·374
5	1·074	1·059	35	1·488	1·384
6	1·089	1·070	36	1·500	1·395
7	1·114	1·081	37	1·515	1·405
8	1·119	1·092	38	1·530	1·415
9	1·132	1·103	39	1·543	1·426
10	1·145	1·115	40	1·558	1·437
11	1·160	1·126	41	1·570	1·447
12	1·175	1·137	42	1·583	1·456
13	1·190	1·148	43	1·597	1·468
14	1·203	1·159	44	1·610	1·478
15	1·219	1·170	45	1·623	1·488
16	1·233	1·181	46	1·637	1·499
17	1·245	1·192	47	1·650	1·508
18	1·258	1·202	48	1·663	1·519
19	1·270	1·213	49	1·678	1·529
20	1·285	1·225	50	1·690	1·540
21	1·300	1·236	51	1·705	1·550
22	1·315	1·247	52	1·719	1·560
23	1·329	1·258	53	1·730	1·570
24	1·341	1·269	54	1·745	1·580
25	1·355	1·279	55	1·760	1·591
26	1·369	1·290	56	1·770	1·601
27	1·381	1·300	57	1·785	1·611
28	1·395	1·310	58	1·800	1·622
29	1·410	1·321	59	1·815	1·633
30	1·422	1·332	60	1·830	1·643

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 8, 279. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 107, 300.

Der Siedepunkt einer Natronlauge von 1·5 specifischem Gewichte ist nach Dalton 130°, der Gefrierpunkt sinkt nach Rüdorff für je 1 g des Hydrats, $2\,NaOH + 3\,H_2O$, auf 100 g Wasser um 0·509° unter 0°.

Nur in reiner Lauge lässt sich der Gehalt an Natron aus dem specifischen Gewichte erkennen, in unreiner Lauge muss dies durch das alkalimetrische Verfahren geschehen. Man wägt dazu 31 g oder 15·5 g der Lauge ab, verdünnt sie bis resp. 1000 oder 500 ccm, pipettirt 100 ccm ab und prüft diese mit der Normalsäure. Jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Säure zeigt 1 Proc. Natron an (Seite 82).

Aus einer sehr concentrirten Natronlauge scheiden sich bei 0° C. und niederer Temperatur durchsichtige Krystalle aus, welche nach der Formel $2\,NaOH + 7\,H_2O$ zusammengesetzt sind. Sie entlassen, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, die Hälfte des Wassers und schmelzen bei + 6° C. zu einer Flüssigkeit von 1·405 specifischem Gewichte. Selbst unreine Lauge gibt reine Krystalle (Hermes[1]).

Was über die Verwendung der Kalilauge und des Aetzkalis gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für die Verwendung der Natronlauge und des Aetznatrons, welche, wie Seite 82 angeführt wurde, an die Stelle jener getreten sind, seitdem kohlensanres Natrium billiger fabricirt wird, als das kohlensaure Kalium. Man verwendet die Natronlauge in den Laboratorien, benutzt sie zum Büken, als Reinigungsmittel überhaupt, und zur Darstellung der Seife.

Die als acidimetrische Flüssigkeit dienende Natronlauge, welche im Liter 1 Aeq. Natron, in Grammen, enthält, die Normalnatronlösung, wird wie die Normalkalilösung dargestellt (Seite 82).

Bei der Prüfung der Natronlauge und des Aetznatrons auf den Grad der Reinheit ist der Zweck ins Auge zu fassen, für welchen sie dienen sollen. Ob die Lauge vollkommen ätzend ist, frei von kohlensaurem Natrium, wird durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure erkannt. Aufbrausen zeigt hier die Kohlensäure an. — In der mit Salzsäure übersättigten Lauge gibt sich der Gehalt an schwefelsaurem Natrium durch einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum zu erkennen, den Chlorbaryumlösung darin hervorbringt; in der mit Salpetersäure übersättigten Lösung ein Gehalt an Chlornatrium (Kochsalz) durch einen weissen käsigen Niederschlag, den eine Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt. — Eisenhaltige Lauge wird, nachdem sie mit Salzsäure übersättigt ist, durch Blutlaugensalz blau gefärbt. — Auf Kieselsäure prüft man die Lauge wie die Kalilauge (Seite 84). — In sehr unreiner Lauge kann Schwefelnatrium vorkommen, sie entwickelt dann beim Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Das Aetznatron wird für alle vorstehenden Prüfungen in Wasser gelöst und mit dieser Lösung verfahren wie mit der Lauge. Unvollständige Löslichkeit des Aetznatrons deutet anf unlösliche Beimengungen, wie Eisenoxyd und erdige Substanzen.

Das Natron ist, wie das Kali, eine äusserst starke Base; es scheidet die unlöslichen oder schwer löslichen Basen, so namentlich die Erden und Erzmetalloxyde, aus den Lösungen ihrer Salze ab. Einige davon werden von einem Uebermaasse des Alkalis wieder aufgelöst. Nur die starken Säuren sind im Stande, die alkalische Reaction des Natrons voll-

---

[1]) Chem. Centr. 1863, 720.

ständig zu vernichten, geben damit völlig neutral reagirende neutrale Salze.

Die Natriumsalze werden durch folgendes Verhalten erkannt und von den Kaliumsalzen (auch Rubidium- und Caesiumsalzen) unterschieden. Sie färben die Löthrohrflamme, Spiritusflamme oder die Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners gelb, und die Flamme zeigt im Spectralapparate die sehr charakteristische gelbe Natriumlinie (Seite 285). Unglaublich kleine Mengen der Salze lassen sich auf diese Weise erkennen.

Da die Natriumverbindungen fast ohne Ausnahme löslich sind, so können in den Lösungen der Natriumsalze durch Reagentien fast niemals Fällungen, Niederschläge, hervorgebracht werden. Dies ist charakteristisch für dieselben; es ist ein Natriumsalz vorhanden, wenn die Abwesenheit aller anderen Salze dargethan ist und doch ein Salz vorhanden sein muss. Hat man z. B. in einer Lösung eine Säure oder ein Halogen nachgewiesen, so müssen diese, wenn sie nicht frei vorkommen, an eine Base oder ein Metall gebunden sein, und haben die Prüfungen auf eine andere Base, namentlich auch auf ein anderes Alkali oder Alkalimetall, ein verneinendes Resultat gegeben, so können die Säure und das Halogen nur an Natron oder Natrium gebunden sein.

Besonders hervorzuheben ist, dass die Lösungen der Natriumsalze nicht durch Lösungen von Platinchlorid gefällt werden (Unterschied von Kalium-, Rubidium-, Caesium-, Thalliumsalzen), auch nicht durch Lösungen von Weinsäure und Ueberchlorsäure.

Eine Lösung von antimonsaurem Kalium bringt in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der Natriumsalze einen weissen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natrium hervor. Das antimonsaure Natrium ist also ein unlösliches Salz. Da auch die alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde durch antimonsaures Kalium gefällt werden, so muss man dieselben beseitigen, ehe man auf Natrium prüft.

Bemerkenswerth ist auch, dass schwefelsaures Natrium in langen wasserhaltigen Prismen krystallisirt, welche an der Luft verwittern, während schwefelsaures Kalium ein luftbeständiges und weit geringer lösliches Salz ist, dass ferner kohlensaures Natrium ebenfalls in wasserhaltigen verwitternden Krystallen anschiesst, während kohlensaures Kalium ein zerfliessliches Salz ist.

Die Thalliumsalze unterscheiden sich von den Natriumsalzen, sowie von den Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalzen leicht dadurch, dass Salzsäure aus ihren Lösungen schwerlösliches weisses Chlorthallium, Schwefelwasserstoff braunes Schwefelthallium fällt und metallisches Zink das Thallium metallisch abscheidet.

Natriumsuperoxyd.

Formel: Na_2O_2. — Moleculargewicht = 78.

Bei mässigem Erhitzen des Metalls in einem Strome Luft oder Sauerstoffgas entsteht nicht wie beim Kalium ein Tetroxyd, sondern ein Dioxyd, Na_2O_2. — Erhitzt man ein Stück Natrium in einem kleinen Porcellan-

tiegel über der Lampe, bis es sich entzündet, entfernt man dann die Lampe und bläst in den Tiegel so lange Luft, bis das Erglühen aufhört, so erhält man eine Masse, die wesentlich aus Superoxyd besteht (Schönbein). Das reine Superoxyd ist weiss, in der Hitze gelb. Thénard gab ihm die Formel Na_4O_3, Regnault die Formel Na_2O_3, Miller die Formel Na_2O_2, welche letztere neuerlichst durch Harcourt bestätigt worden ist. Stark erhitzt, schmilzt das Superoxyd ohne Sauerstoff auszugeben. Im Silbertiegel geschmolzen, greift es diesen sehr an; die Masse, mit Wasser behandelt, hinterlässt Silberoxyd, das sich aber mit dem entstehenden Wasserstoffsuperoxyde unter Aufbrausen sofort zersetzt. Gegen Schwefel, Kohlensäure und Kohlenoxyd verhält sich das Natriumsuperoxyd wie das Kaliumsuperoxyd. Mit dem Stickoxydulgase bildet es beim Schmelzpunkte salpetrigsaures Kalium, indem Stickgas frei wird ($Na_2O_2 + 2N_2O = 2NaNO_2 + N_2$). Stickoxydgas wird bei 150° davon ganz absorbirt ($Na_2O_2 + 2NO = 2NaNO_2$).

Das Superoxyd zerfliesst langsam an der Luft, indem sich unter Sauerstoffentwickelung das Hydrat $2NaOH + 7H_2O$ bildet, die Masse wird dann aber durch Bildung von kohlensaurem Natrium wieder fest. In Wasser ist es zum Theil unzersetzt löslich, zum Theil zersetzt es sich in Natron und Wasserstoffsuperoxyd; letzteres zerfällt aber zum grössten Theile in Wasser und Sauerstoff, wenn die Erhitzung, welche beim Eintragen in das Wasser stattfindet, nicht möglichst verhütet wird (Schönbein[1]). Verdampft man die entstandene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, so erhält man durch rückwirkenden Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds auf das Natron wasserhaltige Krystalle von $Na_2O_2 + 8$ aq., die über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser entlassen. Dasselbe Hydrat wird durch Verdampfen einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (3 bis 4 Proc. H_2O_2) und Natronhydrat (10 Proc. NaOH) oder Zusatz des anderthalb- bis zweifachen Volums absoluten Alkohols zu dem Gemische erhalten, und so zweckmässig dargestellt (Schöne[2]). Nach Fairlie[3]) kann man den Niederschlag an reiner Luft unzersetzt abfiltriren und trocknen. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung unter Entwickelung von Sauerstoff, ebenso beim Erhitzen in Glasröhren. Setzt man zu dem Natronhydrat so viel Wasserstoffsuperoxyd, dass auf 1 NaOH $3^1/_2$ H_2O_2 kommen, so entsteht die krystallinische Verbindung $Na_2H_4O_6 + 4H_2O$ [$= Na_2O_2(OH)_4 + 4H_2O$], die sich leicht in Wasser oder verdünnten Säuren ohne Gasentwickelung löst und bei Temperaturen unter 50° 4 Mol. H_2O ohne Zersetzung verliert (Schöne).

Salze des Natriums.

Natriumsubchlorid: Na_2Cl. Ebenso wie bei der Elektrolyse des Chlorkaliums (S. 89) entsteht auch bei der des Chlornatriums eine blaue Masse (Bunsen), welche auch durch Zusammenschmelzen von Chlornatrium mit metallischem Natrium erhalten wird. Sie hat wahrscheinlich

[1]) J. pr. Chem. 77, 265. — [2]) Ann. Chem. 193, 241. — [3]) Chem. Soc. J. 1877, 1, 125.

die Zusammensetzung Na_2Cl und löst sich in Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff:



$$Na_2Cl + H_2O = NaCl + NaOH + H.$$

Natriumchlorid, Chlornatrium, Kochsalz. *Chloretum natrii, Natrium chloratum.* — Formel: NaCl. — Moleculargewicht = 58·5. — In 100: Na = 39·32, Cl = 60·68.

Das Kochsalz krystallisirt unter gewöhnlichen Umständen in Würfeln, die sich, wie wir später sehen werden, auf eigenthümliche Weise gruppiren. Die Krystalle sind wasserfrei, enthalten kein chemisch gebundenes Wasser, es findet sich in ihnen aber etwas Wasser zwischen den Lamellen eingeschlossen, weshalb sie beim Erhitzen zerspringen (verknistern, decrepitiren). Der Geschmack des Salzes ist rein und angenehm salzig.

Es wird nur in sehr feuchter Luft etwas feucht. In starker Rothglühhitze (bei 776° nach Carnelley) schmilzt es, in höherer Temperatur verdampft es; ein Luftstrom befördert sehr das Verdampfen. Beim Erstarren nach dem Schmelzen krystallisirt es ebenfalls in Würfeln. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° nach Quincke 2·16, nach Deville 2·204, nach Schroeder, bezogen auf Wasser von 3·9°, 2·157, bei 16° nach Stolba 2·162. Nach dem Schmelzen rasch abgekühlt ist das specifische Gewicht 2·125, langsam abgekühlt 2·150 (Stas).

Ueber die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser liegen zahlreiche Versuche vor, veranlasst besonders durch die Angabe von Fuchs, dass das Salz bei allen Temperaturen gleich löslich sei, nämlich 2·7 Thle. Wasser zur Lösung erfordere (100 Wasser, 37 Kochsalz). Alle neueren Versuche haben eine etwas gesteigerte Löslichkeit bei Erhöhung der Temperatur ergeben, wie es die folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt.

Temperatur	100 Wasser lösen auf Kochsalz: nach					
	Poggiale	Unger	Gay-Lussac	Karsten	Kopp	Fehling
— 15° C.	32·73	—	—	—	—	—
— 10	33·49	—	—	—	—	—
— 5	34·22	—	—	—	—	—
0	35·52	—	—	—	—	—
+ 1	—	36·1	—	—	—	—
5	35·63	—	—	—	—	—
9	35·74	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	35·91
14	35·87	—	36	—	—	—
18·75	—	—	—	36·5	—	—
25	36·13	—	—	—	35·7	—
40	36·64	—	—	—	—	—
60	37·25	—	37	—	—	—
70	37·88	—	—	—	—	—
80	38·22	—	—	—	—	—
90	38·87	—	—	—	—	—
100	39·61	39	—	—	—	39·92
109·7	40·35	—	40·3	—	—	—

1 Thl. Kochsalz erfordert hiernach bei gewöhnlicher Temperatur 2·777 . . . Thle. Wasser um gelöst zu werden (100 Wasser lösen 36 Kochsalz), bei 100° C. 2·5 Thle. Wasser (100 : 40). 100 Thle. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung enthalten daher 26·5 Thle. Kochsalz (136 : 36 = 100 : 26·5). Man pflegt den Procentgehalt der Lösung (der Salzsoolen) im Salinenbetriebe die Löthigkeit zu nennen; eine gesättigte Soole ist daher 26½ löthig. Unter Pfündigkeit versteht man den Gehalt im Cubikfusse.

Da das Kochsalz bei Siedhitze nur wenig löslicher ist, als bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung nur sehr wenig davon aus. Dieser Umstand ermöglicht die Trennung des Kochsalzes von allen Salzen, welche bei höherer Temperatur weit löslicher sind als bei niederer, und bestimmt die Art und Weise der Gewinnung des Kochsalzes in Krystallen aus seinen Lösungen. Bei Gegenwart von Chlorkalium wird die Löslichkeit des Chlornatriums vermindert. Nach Rüdorff lösen 100 Thle. Wasser von 18·8° 15·7 Thle. Chlorkalium und 29·9 Thle. Chlornatrium, nach J. Schönach [1]) bei 0° 11·7 Thle. KCl, 27·9 Thle. NaCl, nach H. Precht und B. Wittjen [2]) bei 10° 12·5 Thle. KCl, 29·7 Thle. NaCl, bei 50° 22·0 Thle. KCl, 27·7 Thle. NaCl, bei 100° 34·7 Thle. KCl, 25·8 Thle. NaCl.

Beim Lösen von Kochsalz in Wasser wird etwas Wärme absorbirt. Beim Vermischen von 36 Thln. Salz mit 100 Thln. Wasser sinkt die Temperatur nach Rüdorff [3]) von 12·6° auf 10·1°, also um 2·5°. Bei höherer Temperatur wird weniger Wärme absorbirt, so dass sich bei etwa 100° das Chlornatrium ohne Wärmeabsorption löst (Berthelot [4]). Beim Vermischen von Schnee mit Kochsalz tritt eine sehr starke Temperaturerniedrigung ein. 33 Thle. Kochsalz mit 100 Thln. Schnee von — 1° geben — 21·3° (Rüdorff), und dies ist zugleich der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung (1. Abth., S. 170). Der Gefrierpunkt von Kochsalzlösungen von anderem Procentgehalte ist:

Procentgehalt	Temperatur	Procentgehalt	Temperatur
2 . . .	— 1·52°	16 . . .	— 11·69°
4 . . .	3·03	20 . . .	14·44
6 . . .	4·52	22 . . .	15·78
8 . . .	5·99	24 . . .	17·11
10 . . .	7·44	26 . . .	18·42
12 . . .	8·88		

Der Siedepunkt von Kochsalzlösungen ist bei einem Procentgehalte von

5	101·0°	26	107·65°
10	102·38	27	108·04
15	103·83	28	108·43
20	105·46	29	108·83
25	107·27		

Eine Tabelle über das specifische Gewicht der Kochsalzlösungen von verschiedenem Gehalte ist von Gerlach entworfen:

---

[1]) Wien. Anz. 1879, 236. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 1667. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 2, 68. — [4]) Compt. rend. 78, 1722.

Procente Kochsalz	Specifisches Gewicht	Procente Kochsalz	Specifisches Gewicht	Procente Kochsalz	Specifisches Gewicht
1	1·00725	10	1·07335	19	1·14315
2	1·01450	11	1·08097	20	1·15107
3	1·02174	12	1·08859	21	1·15931
4	1·02899	13	1·09622	22	1·16755
5	1·03624	14	1·10384	23	1·17580
6	1·04366	15	1·11146	24	1·18404
7	1·05108	16	1·11938	25	1·19228
8	1·05851	17	1·12730	26	1·20098
9	1·06593	18	1·13523	26·395	1·20433

Annähernd berechnet sich der Gehalt an Chlornatrium aus dem specifischen Gewichte der Lösung bei 15°, wenn man die vier ersten Decimalstellen des specifischen Gewichts mit 0·013 multiplicirt (Ekman[1]). So berechnet sich z. B. aus dem specifischen Gewichte 1·0166 ein Gehalt von 2·16 Procent, während nach der obigen Tabelle eine Lösung von 2 Procent das specifische Gewicht 1·0145 und eine solche von 3 Procent 1·02174 hat.

Lässt man eine gesättigte Kochsalzlösung bei Temperaturen unter — 10° C. stehen, so schiessen daraus grosse sechsseitige Tafeln an, welche 2 Mol. Wasser enthalten (Mitscherlich). Sie werden oberhalb der genannten Temperatur zersetzt; es entsteht ein Haufwerk kleiner Würfel, und das Wasser scheidet sich aus. Aus einer Lösung in heisser Salzsäure erhält man nach Bevan[2]) nadelförmige Krystalle mit 5·48 Proc. Wasser, welche allmälig in die gewöhnliche Form übergehen.

Aus einer Lösung in Harn und aus Flüssigkeiten, welche Phosphorsäuresalze enthalten, krystallisirt das Kochsalz in wasserfreien Octaëdern.

Alkohol und sehr starker Weingeist lösen das Kochsalz in geringer Menge; mit dem Wassergehalte des Weingeistes steigt die Löslichkeit. Nach Wagner nehmen 100 Thle. Weingeist von 95·5 Proc. 0·172 Thle. Kochsalz auf; 100 Thle. Weingeist von 75 Proc. bei 15° C. 0·7 Thle., bei 71·5° C. 1·03 Thle.

Nach Girardin[3]) lösen 100 Gewichtsthle. Weingeist von 0·9282 specifischem Gewicht bei 0° bei

4° . . .	10·9 Thle. NaCl	33° . . .	12·5 Thle. NaCl
10 . . .	11·1 „ „	44 . . .	13·1 „ „
13 . . .	11·43 „ „	51 . . .	13·8 „ „
23 . . .	11·9 „ „	60 . . .	14·1 „ „
32 . . .	12·3 „ „		

Natrium verbrennt in trocknem Chlorgas nur bei hoher Temperatur, in feuchtem leichter zu Chlornatrium, zu Kochsalz (1. Abth., S. 286). Sehr rein wird das Salz erhalten, wenn man Salzsäure mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und die Lösung verdampft. Man hat indess nur sehr selten nöthig, das Kochsalz auf diese Weise darzustellen, da für die meisten

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **4**, 749. — [2]) Chem. News. **35**, 17. — [3]) Ann. chim. phys. [4] **5**, 146. Vergl. auch Schiff, Ann. Chem. Pharm. **118**, 365.

Verwendungen das Salz des Handels rein genug ist, und aus diesem kann auch leicht durch Umkrystallisiren ein noch reineres Salz bereitet werden.

In der Natur wird das Kochsalz in unermesslicher Menge angetroffen. Das Meerwasser enthält ungefähr 2·7 Proc. Es bildet als Steinsalz oft äusserst mächtige Lager und findet sich in den daraus entstehenden Salzwässern und Salzquellen, den Salzsoolen.

Das früheste Vorkommen des Steinsalzes ist dasjenige im Uebergangsgebirge, hauptsächlich aber wird es im Flötzgebirge, namentlich im Muschelkalke angetroffen, in der Regel begleitet von Anhydrit, Gyps, Thon und Sandstein. Es pflegt gewöhnlich gesagt zu werden, dass die Steinsalzlager in Salzseen, welche keinen Abfluss hatten, entstanden seien, dass sich in Folge der Verdunstung des Wassers eine Ablagerung von Salz in diesen gebildet habe; aber, wenn auch einzelne Lager von Salz sich auf diesem Wege gebildet haben mögen, die Hauptmasse des Steinsalzes kann unmöglich diesen Ursprung haben, da Alles dafür spricht, dass das Meerwasser seinen Salzgehalt erst später aus Steinsalzlagern erhalten hat. Auf welche Weise das Steinsalz entstanden ist und in welchem Zusammenhange sein Vorkommen mit Gyps steht, ist unerklärt.

Wenn hinreichend mächtige und reine Steinsalzlager schon bergmännisch aufgeschlossen sind oder leicht abgebaut werden können, so gewinnt man das Steinsalz bergmännisch. Dergleichen Steinsalzlager finden sich in vielen Ländern, so in Oesterreich (in West-Galizien: Wieliczka, Bochnia); in Siebenbürgen; in Ungarn; in Bayern (Berchtesgaden) und Württemberg (bei Hall); in Preussen (Stassfurt); in Frankreich (Vic, Marennes); in England (Cheshire bei Northwich); in Spanien (Cordona in Catalonien); in Südrussland u. s. w. Auch in Amerika, Asien und Afrika finden sich Steinsalzlager.

Bisweilen ist das Steinsalz vollkommen farblos und leicht in glasglänzende Würfel zertheilbar (Krystallsalz); gewöhnlicher tritt es in krystallinischen Massen auf, welche gelblich, röthlich, grau oder grünlich-grau gefärbt sind. Die Färbung rührt von eingemengtem Eisenoxyd, Thon, auch wohl von Infusorien her. Geringe Mengen von fremden Salzen finden sich stets darin, wie es die folgenden Analysen einiger Steinsalzsorten zeigen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Chlornatrium	97·55	98·94	99·3	97·8	97·2	96·78	98·3
Chlormagnesium	—	—	—	—	0·4	0·68	0·2
Schwefelsaures Magnesium [1])	0·23	—	—	—	0·5	0·60	—
Schwefelsaures Calcium . .	1·00	0·16	0·5	0·3	1·2	1·09	0·02
Thon u. s. w. (Unlösliches)	—	0·60	0·2	1·9	0·7	0·85	0·31

1. Durchsichtig, von Stassfurt, Rammelsberg; ausserdem noch 0·45 schwefelsaures Natrium. 2. Salzwerk Wilhelmsglück bei Hall, Fehling; ausserdem noch geringe Mengen von Chlorkalium, kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium. 3. Weisses von Vic, Berthier. 4. Hellgraues von Vic, Berthier. 5. Halbweisses von Marennes, Berthier.

[1]) Vergleiche S. 301.

6. Rothes von Marennes. 7. Hellgraues von Northwich, Dufresnoy, ausserdem 0·2 Chlorcalcium.

Es muss bemerkt werden, dass das Steinsalz von ein und demselben Vorkommen nicht durch das ganze Lager gleichförmig zusammengesetzt ist, sondern dass sich erhebliche Verschiedenheiten zeigen. Oft liegt über dem Steinsalzlager ein Lager von leichter löslichen Salzen, entsprechend dem Rückstande der eingedampften Mutterlauge einer Salzsoole, was auf die Entstehung des Salzlagers aus einer Salzlösung deutet (Stassfurt). In einer Sorte Steinsalz von Wieliczka findet sich ein gasförmiger Kohlenwasserstoff in sehr verdichtetem Zustande, welcher die Wände der Höhlungen zersprengt, in denen er eingeschlossen ist, sobald diese beim Einwerfen des Salzes in Wasser hinreichend dünn geworden sind, was ein eigenthümliches Knistern verursacht (Knistersalz, H. Rose).

Man bringt das Steinsalz in Blöcken, oder Stücken, oder zermahlen in den Handel; es ist für viele Zwecke unmittelbar brauchbar, namentlich für die technische Verwendung; für die Benutzung in den Küchen wird es durch Auflösen und Verdampfen der Lösung gereinigt und in die übliche Form gebracht (siehe später).

Bestehen die Salzstöcke nicht aus dichten Salzmassen, sondern ist das Salz durch eingemengten Thon, Gyps, Mergel und dergleichen so verunreinigt, dass es für sich nicht bergmännisch gewonnen werden kann, so werden in den Stöcken Höhlungen (Kammern) ausgearbeitet, welche man durch zugeleitetes Tagewasser füllt, um so eine Lösung des Salzes, eine Soole zu erhalten, die dann zum Versieden kommt (Laugwerke, Sinkwerke). Auf diese Weise operirt man unter Anderem im Salzkammergute und im Salzburgischen.

Seitdem man gelernt hat, Bohrlöcher in grosse Tiefen der Erde zu treiben, sind Steinsalzlager benutzbar geworden, welche früher unzugänglich waren, und kann überhaupt der bergmännische Abbau von Steinsalzlagern, wenn er kostspielig sein würde, ganz umgangen werden. Man hängt nämlich in das weite, zu dem Steinsalzlager niedergetriebene und mit Röhren gehörig ausgefütterte Bohrloch eine engere Kupferröhre und leitet in den Zwischenraum zwischen beiden Röhren Wasser in solcher Menge, dass derselbe stets ganz damit gefüllt ist, wozu man zweckmässig das Bohrloch mit einem Wasserbassin umgibt. Die innere, engere, kupferne Röhre reicht dann über den Spiegel des Wassers in diesem Bassin. Das Wasser löst nun, wie leicht ersichtlich, das Salz des Steinsalzlagers im Innern der Erde auf, es entsteht Kochsalzlösung, und diese Lösung wird in der inneren Röhre, durch den Druck der äusseren, sie umgebenden Wassersäule in die Höhe gedrückt. An die Mündung des Bohrlochs kann indess die Salzlösung durch diesen Druck nicht gelangen, weil das specifische Gewicht der Lösung grösser ist als das des Wassers und weil die Höhe von Flüssigkeitssäulen, welche einander das Gleichgewicht halten, im umgekehrten Verhältnisse der specifischen Gewichte der Flüssigkeiten stehen. Eine gesättigte Kochsalzlösung hat das specifische Gewicht 1·200; ist daher die drückende Säule des Wassers 1000 Fuss hoch, das heisst, hat das Bohrloch 1000 Fuss Tiefe, so wird sich die Kochsalzlösung in der inneren Röhre nur bis zu 833 Fuss erheben $\left(\frac{1000}{1200} = 833\right)$, sie wird also 167 Fuss unter der Oberfläche bleiben. In dieser Tiefe hat

nun dies Rohr die Einrichtung einer Saugpumpe, durch welche die Lösung zu Tage gefördert werden kann. Es leuchtet ein, dass man das Rohr in dem Maasse tiefer hinablassen muss, als sich die Aushöhlung in dem Salzlager vertieft; es muss stets bis auf den Grund der Aushöhlung reichen, weil sich hier die dichteste concentrirteste Salzlösung befindet [1]).

Auf ganz ähnliche Weise, wie die künstlichen Salzsoolen, entstehen die natürlichen Salzsoolen, die Salzquellen. Unterirdische Wasser dringen zu den Salzlagern, lösen Salz auf und gelangen, so salzhaltig geworden, durch natürlichen Wasserdruck entweder an die Oberfläche der Erde, oder sammeln sich in Schachten an, die man bis zu dem salzführenden Wasser abgeteuft hat. Diese Schachte stellen Brunnen dar, welche von salzhaltigem Wasser gespeist werden (Soolbrunnen). Ihre Tiefe ist sehr verschieden; der Soolschacht zu Halle ist 93 Fuss tief, der zu Salza bei Schönebeck 271 Fuss, der zu Kösen hatte eine Tiefe von 556 Fuss.

Die natürlichen Soolen sind keineswegs immer gesättigt, sind es im Gegentheil nur selten, sind häufig sehr verdünnt, weil sich ihnen, auf dem Wege von den Steinsalzlagern bis an die Oberfläche der Erde, oder in den Schacht, von allen Seiten her süsse Wasser beimischen können. Früher wurden selbst sehr verdünnte Soolen dieser Art auf Kochsalz verarbeitet, jetzt macht man die verdünnten Soolen dadurch zu concentrirteren, dass man das Steinsalzlager erbohrt, welchem diese Soolen ihren Salzgehalt verdanken. Da das Bohrloch, wie oben gesagt, ausgefüttert ist, so wird dadurch der Zutritt von süssem Wasser gehindert.

Aus den auf die eine oder die andere Weise entstandenen und erhaltenen Soolen wird das Salz durch einen eigenthümlich geleiteten Verdampfungsprocess gewonnen. Wären die Soolen reine Lösungen von Kochsalz, so würde die Gewinnung des Salzes aus ihnen eine sehr einfache Sache sein. Dem ist nun aber nicht so; die Salzsoolen enthalten neben Kochsalz eine lange Reihe von anderen Salzen. Man kann diese fremden Salze in zwei Classen theilen, nämlich in solche, welche sich, beim Verdampfen, vor dem Kochsalze ausscheiden, und in solche, welche in der Mutterlauge bleiben. Zwischen beiden wird das Kochsalz herausgenommen.

Die entfernteren Bestandtheile der verschiedenen Soolen sind im Allgemeinen dieselben, aber das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile und die Gesammtmenge können ungemein wechseln. Es finden sich darin die Halogene: Chlor und Brom (selten Jod); die Säuren: Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure; die Alkalimetalle: Natrium und Kalium (auch Rubidium, Caesium, Thallium); die Erdalkalimetalle: Magnesium und Calcium; endlich etwas Eisenoxyd und organische Substanz.

Da es uns an festen Anhaltspunkten fehlt zur Beurtheilung, wie in Lösungen verschiedener Salze die Halogene und Säuren an die vorhandenen

---

[1]) Otto bemerkt hierbei: Für die Vorträge habe ich folgenden einfachen Apparat construirt. Ein weitmündiges Glas (Präparatenglas) ist mit Steinsalz in Stücken gefüllt. In der Mündung des Glases ist mittelst eines durchbohrten Korkes eine mehrere Fuss lange, etwa zollweite Glasröhre befestigt und in dieser geht eine engere Glasröhre bis auf den Boden des Glases hinab. Man füllt nach und nach Wasser in den Zwischenraum zwischen beiden Röhren und sieht dann, dass die Salzlösung in der inneren, engeren Röhre einige Zoll niedriger steht.

Metalle und Basen vertheilt werden müssen, so sind wir nicht im Stande, mit Bestimmtheit anzugeben, wie viel von den verschiedenen Salzen, welche durch Wechselzersetzung der angewandten Salze entstehen, in der Lösung sich finden. Löst man z. B. schwefelsaures Magnesium und Chlornatrium gemeinschaftlich in Wasser, so enthält die Lösung, neben diesen beiden Salzen, auch schwefelsaures Natrium und Chlormagnesium, welche durch theilweise Wechselzersetzung aus jenen Salzen sich gebildet haben, aber in welcher Menge die vier Salze vorkommen, darüber vermögen wir in einfacher Weise keinen Aufschluss zu geben. Löst man schwefelsaures Natrium und Chlorcalcium in Wasser, so enthält die Lösung zugleich auch schwefelsaures Calcium und Chlornatrium, aber in welcher Menge wissen wir nicht.

In Folge der verschiedenen Löslichkeit der in den Lösungen vorhandenen Salze bei verschiedenen Temperaturen kann bei einer gewissen Temperatur das eine oder andere Salz krystallisiren oder sich ausscheiden, die eine Säure oder das eine Halogen mit der ganzen Menge der einen vorhandenen Base oder des einen Metalls sich verbinden, also eine Zerlegung von vier Salzen in zwei Salze herbeiführen, so dass es scheint, als ob nur zwei Salze vorhanden wären.

Wird z. B. die Lösung von schwefelsaurem Natrium und Chlorcalcium verdampft, so scheidet sich das entstandene schwefelsaure Calcium aus, weil es schwerlöslich ist; zugleich entsteht aber durch Wechselzersetzung aus dem noch vorhandenen schwefelsauren Natrium und Chlorcalcium eine neue Menge von schwefelsaurem Calcium, das sich beim weiteren Verdampfen ebenfalls ausscheidet, und so geht es fort. Kommen Schwefelsäure und Kalk in dem Verhältnisse vor, in welchem sie sich zu schwefelsaurem Calcium umsetzen, so wird die Flüssigkeit bei fortgesetztem Eindampfen ganz frei von Schwefelsäure und Kalk werden, schliesslich nur Chlornatrium enthalten; ist Schwefelsäure überschüssig, so wird die Flüssigkeit frei von Kalk werden, aber neben Chlornatrium noch schwefelsaures Natrium enthalten; ist Kalk überschüssig, so wird sie frei von Schwefelsäure werden, aber neben Chlornatrium schliesslich noch Chlorcalcium enthalten.

Ganz ähnlich ist es bei der Lösung von schwefelsaurem Magnesium und Chlornatrium, worin sich, wie gesagt, neben diesen Salzen schwefelsaures Natrium und Chlormagnesium befinden. Kocht man die Lösung ein, so scheidet sich bis zu einem gewissen Punkte nur Chlornatrium aus, setzt man aber die Lösung einer mässig niedrigen Temperatur aus, so krystallisirt schwefelsaures Magnesium (Bittersalz) aus, wenn sie hinreichend concentrirt ist; bei Winterkälte endlich krystallisirt schwefelsaures Natrium (Glaubersalz) aus. Danach hat es den Anschein, als ob bei sehr niederer Temperatur nur schwefelsaures Natrium und Chlormagnesium, bei weniger niedriger Temperatur nur schwefelsaures Magnesium und Chlornatrium in der Lösung enthalten seien (vergl. Seite 90, auch Abtheilung I, Seite 185 und 338).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, weshalb die aus den Resultaten einer Analyse berechnete Zusammensetzung der Salzsoolen sehr verschieden erscheinen kann. Uebereinstimmend theilt man alle Schwefelsäure, für welche eine hinreichende Menge von Kalk vorhanden ist, dem Kalke zu, aber die Schwefelsäure, welche darüber hinaus vorkommt, wird von einigen Chemikern den stärkeren Basen, Kali und Natron, von anderen Chemikern

der Magnesia zugetheilt. Manche Soolen enthalten ausser schwefelsaurem Calcium gar keine andere Schwefelsäuresalze; bei diesen kann man über die Zusammensetzung nicht in Zweifel sein, sie enthalten nur noch Chloride und bilden gleichsam eine besondere Classe von Soolen.

Als Beispiel, wie verschieden die Zusammensetzung einer Soole erscheinen kann, je nachdem die Halogene und Säuren unter die Metalle und Basen vertheilt werden, mag die Zusammensetzung der Soole von Salza bei Schönebeck dienen. Heine fand in der rohen Soole aus Schacht Nr. III.

Organische Substanz	0·001	Proc.
Kieselsäure	0·002	„
Eisenoxyd	0·002	„
Kohlensäure	0·035	„
Schwefelsäure	0·320	„
Chlor	6·332	„
Kalkerde	0·137	„
Magnesia	0·077	„
Kali	0·080	„
Natron	5·545	„

Hieraus lassen sich die folgenden Zusammensetzungen a, b, c berechnen:

	a.	b.	c.
Organische Substanz	0·001	0·001	0·001
Kieselsäure	0·002	0·002	0·002
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0·003	0·003	0·003
Zweifach kohlensaures Calcium	0·049	0·049	0·049
Zweifach kohlensaures Magnesium	0·006	0·006	0·006
Schwefelsaures Calcium	0·284	0·284	0·284
Schwefelsaures Kalium	—	0·148	0·148
Schwefelsaures Magnesium	—	0·130	—
Schwefelsaures Natrium	0·274	—	0·153
Chlorkalium	0·125	—	—
Chlornatrium	10·186	10·404	10·284
Chlormagnesium	0·170	0·073	0·170
Gesammtmenge der festen Bestandtheile	11·100	11·100	11·100
Wasser	88·900	88·900	88·900
Summa	100·000	100·000	100·000

Man sieht, dass in a, b und c die sechs zuerst aufgeführten Bestandtheile dieselben sind. Für die organische Substanz bedarf dies nicht der Erläuterung, man kann hier keine Verschiedenheit des Vorkommens annehmen. Spuren von Kieselsäure, welche sich finden, führt man stets im freien

Zustande auf. Das Eisenoxyd, das kohlensaure Calcium und das kohlensaure Magnesium, welche sich beim Erhitzen der Soole ausscheiden, nimmt man stets als zweifach kohlensaures Eisenoxydul, zweifach kohlensaures Calcium, zweifach kohlensaures Magnesium in der Soole an. Aus vorhin angegebenem Grunde, nämlich weil sich beim Verdampfen der Soole stets Gyps (schwefelsaures Calcium) ausscheidet, wenn Schwefelsäure und Kalk zugleich vorkommen, ist der übrige Kalk als schwefelsaures Calcium aufgeführt. Von hier ab zeigt sich Verschiedenheit. In a ist die noch übrige Schwefelsäure als schwefelsaures Natrium aufgeführt; wie a die Zusammensetzung angibt, kann man sie sich unterhalb 0° C. denken; es krystallisirt bei dieser Temperatur aus der Mutterlauge vom Verdampfen der Soole Glaubersalz aus. — In b ist von dieser Schwefelsäure erst dem vorhandenen Kali zugetheilt, der Rest als schwefelsaures Magnesium aufgeführt; b stellt die muthmaassliche Zusammensetzung der Soole bei gewöhnlicher Temperatur dar; es krystallisirt bei dieser aus der Mutterlauge ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium aus. — In c ist der fragliche Rest der Schwefelsäure einer entsprechenden Menge Natron zugetheilt; c repräsentirt die Zusammensetzung wie sie sich ergibt, wenn man den Theil der Schwefelsäure, welcher nicht als schwefelsaures Calcium aufgeführt werden kann, mit den stärksten Basen (Kali und Natron) verbunden annimmt. Es wäre sehr zu wünschen, dass die Chemiker sich darüber einigten, die Zusammensetzung der Soolen, sowie der Wässer überhaupt, stets auf letztere Weise auszudrücken; der Nichtchemiker hat wenig Vertrauen zu einer Wissenschaft, welche in ein und demselben Wasser bald schwefelsaures Kalium, bald Chlorkalium, bald schwefelsaures Magnesium, bald schwefelsaures Natrium aufführt.

Als Beispiele der Zusammensetzung von Soolen, welche ausser schwefelsaurem Calcium nur Chloride enthalten, mögen die Resultate der Untersuchungen der Soole des Gutjahrbrunnens zu Halle (1) und der gemischten Soole aus dem Reservoir der Saline Sülz in Mecklenburg (2, von Virck) mitgetheilt werden:

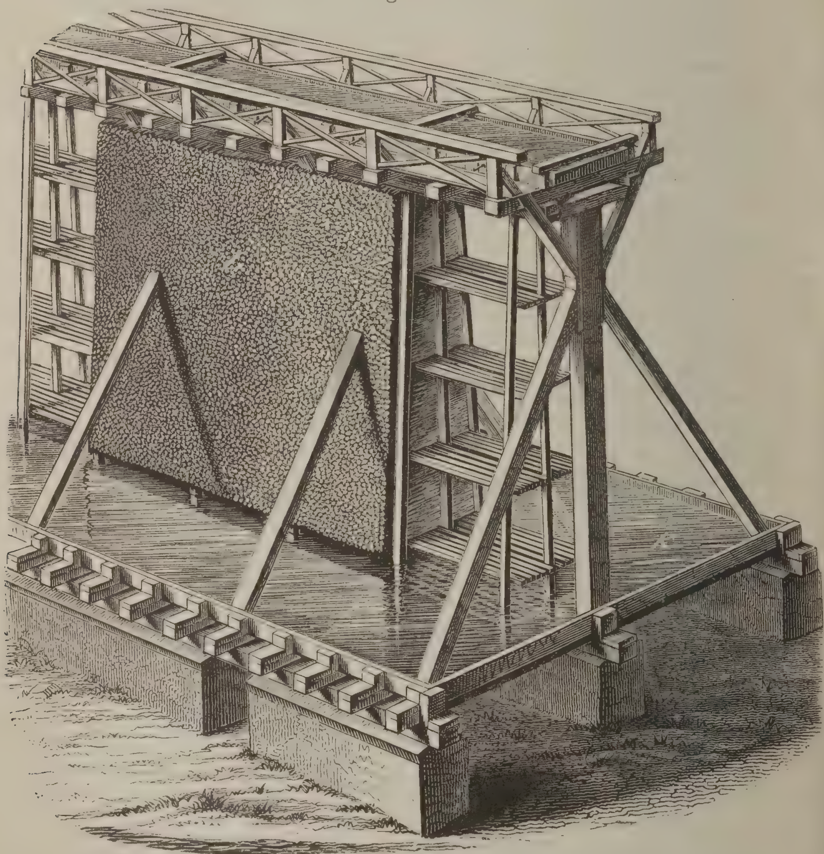
	1.	2.
Schwefelsaures Calcium	0·466	0·096
Chlornatrium	17·718	4·242
Chlorkalium	0·166	0·068
Chlorcalcium	0·134	0·607
Chlormagnesium	0·406	0·394
Gesammtmenge der Salze in 100 Theilen	18·890	5·407

Neben den Bestandtheilen, deren Gewichtsmenge sich angeben lässt, kommen in den Soolen noch Bestandtheile in so geringer Menge vor, dass sie nicht quantitativ bestimmt werden können, die sich aber in den Abfallsproducten von der Verarbeitung der Soole anhäufen, so Phosphorsäure, Brom, auch Jod, sicher oft auch Rubidium-, Caesium-, Thallium-Verbindungen.

Wenn die Soolen völlig gesättigt sind, oder doch eine sehr bedeutende Concentration besitzen, so wird das Verdampfen derselben, das Versieden, ohne Weiteres in Pfannen über Feuer ausgeführt, nachdem man sie, zur Ausscheidung von Eisenoxyd, kohlensaurem Calcium u. s. w., einige Zeit in Reservoirs hat stehen lassen. Welche Concentration die Soolen haben müssen, um siedewürdig zu sein, hängt von dem Preise des Brennmaterials ab.

Schwache Soolen werden zuerst durch eine Verdampfung in freier Luft reicher gemacht, sie werden gradirt. Man hebt sie in Reservoirs, welche über oft sehr langen Wänden von Schwarzdorn stehen, und lässt sie aus diesen, in grösserer oder geringerer Menge, je nachdem die Luft trockner oder feuchter ist, über die Dornen tröpfeln. Fig. 56 zeigt

Fig. 56.



ein Gradirwerk mit einem Stücke der Dornenwand. Die Soole fliesst aus den Reservoirs, die sich über die ganze Dornenwand hinziehen, durch Hähne in Rinnen, welche oben mit Einschnitten versehen sind. Aus diesen Einschnitten läuft sie auf die Dornen, vertheilt sich hier, tröpfelt nieder und sammelt sich schliesslich in dem Bassin an, über welchem die Dornen-

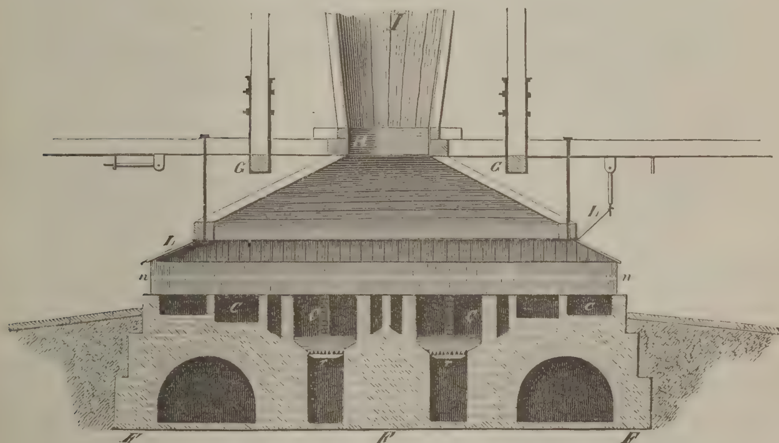
wand steht. Besonders bei trockner, mässig bewegter Luft findet eine sehr bedeutende Verdunstung statt. Das Gradiren wird, wenn nöthig, mehrmals wiederholt.

Abgesehen davon, dass Wasser verdunstet, erleidet die Soole bei dem Gradiren, dem Fallen, auch schon eine chemische Veränderung. Die Dornen überziehen sich mit einer Incrustation, dem Dornenstein, welcher im Wesentlichen Eisenoxydhydrat, kohlensaures Calcium und vorzüglich schwefelsaures Calcium (Gyps) enthält. Das Eisenoxydhydrat rührt von der Zersetzung des zweifach kohlensauren Eisenoxyduls her, das kohlensaure Calcium von dem zweifach kohlensauren Calcium, indem dieses die Hälfte der Kohlensäure verliert; die Ablagerung des schwerlöslichen Gypses ist die Folge des Concentrirtwerdens der Soole.

Das Gradiren lässt sich nicht ohne Verlust bewerkstelligen, da kleine Tröpfchen der Soole durch den Wind fortgerissen werden. Der Verlust ist natürlich im Allgemeinen um so grösser, je öfter die Soole fallen muss.

Das Versieden der siedewürdigen Soole, der Siedesoole, wird in grossen flachen Pfannen von Eisenblech ausgeführt, in Siedehäusern, welche man Kothen, Salzkothen nennt. Fig. 57 zeigt eine Siedepfanne

Fig. 57.



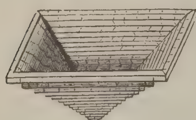
mit zwei Feuerungen, von denen ab die Feuerluft in Zügen, welche von gemauerten Zungen gebildet werden, unter der Pfanne circulirt. Der Boden der Pfanne ruht auf den Zungen und auf kleinen gemauerten Pfeilern. Die ganze Pfanne ist mit einem hölzernen Brodenfange bedeckt, dessen unterster Theil aus Klappen (Laden) besteht, welche man, nach Erforderniss, entweder auf dem Borde der Pfanne aufliegen lässt oder zurückschlägt (LL in der Figur).

Der Siedeprocess theilt sich in zwei Perioden, die Periode des Störens und die des Soggens. In der ersteren Periode wird die Siedesoole bei lebhaftem Feuer so weit eingedampft, bis die Krystallisation des Kochsalzes beginnen will. Während dieser Periode erfolgen, in dem Maasse als die Verdampfung des Wassers vorschreitet, Ausscheidungen von Unreinigkeiten und verschiedenen Salzen, besonders von einem Doppel-

salze aus schwefelsaurem Calcium und schwefelsaurem Natrium, das sich in der siedenden Flüssigkeit bildet. Diese Ausscheidungen werden theils als Schaum abgenommen, theils als Schlamm herausgezogen, theils brennen sie als Pfannenstein (Hungerstein) auf dem Boden der Pfanne auf.

Wenn sich auf der Oberfläche der Soole eine Rinde von Kochsalz zeigt, fängt die Periode des Soggens an. Man mässigt das Feuer, damit die Verdampfung langsamer vorschreitet und grössere Krystalle und Krystallgruppen sich bilden können. Die kleinen Würfel des Kochsalzes gruppiren sich nämlich so, dass hohle vierseitige Pyramiden (Trichter) mit treppenförmigen Wänden entstehen, wie es Fig. 58 zeigt, und je langsamer die Verdunstung vorschreitet, je niedriger also die Temperatur gehalten wird, desto grösser sind die Würfel und desto grösser die Trichter.

Fig. 58.



Die Bildung dieser Trichter kommt auf folgende Weise zu Stande. Der erste entstandene kleine Kochsalzwürfel trachtet zu Boden zu fallen, kann aber die oberste Schicht der Flüssigkeit nicht durchbrechen, sondern sinkt in derselben nur ein (Fig. 59). An der oberen Kante des Würfels legen sich nun neue Würfel an, an dessen

Fig. 59.



Fig. 60.



Fig. 61.



Fig. 62.



Kanten wieder neue, indem die Krystallgruppe immer tiefer einsinkt, und so fort, wie es die Figuren 60, 61 und 62 zeigen.

Das endlich niederfallende Kochsalz wird an den Pfannenbord gezogen und, wenn es sich hier angehäuft hat, hinter die Laden des Brodenfangs geworfen, um abzulaufen und vorläufig abzutrocknen. Es ist bei dem Soggen nicht zu vermeiden, dass ein Theil des zu Boden gesunkenen Salzes an einzelnen Stellen als Salzstein aufbrennt, welcher dann da, wo das Stören und Soggen in einer und derselben Pfanne verrichtet werden, mit dem Hungersteine in dünnen Lagen wechselt. Gegen das Ende des Aussoggens erscheint das Salz von anhängender Mutterlauge mehr und mehr gelblich gefärbt; dies gelbe Salz wird entweder zu besonderen Zwecken, als Gewerbesalz und Viehsalz, verwendet, oder aber es wird in feuchtem Zustande mit Siedesoole ausgewaschen, dadurch von der Mutterlauge befreit und in weisses Salz verwandelt.

Die Mutterlauge, welche nach dem Soggen in den Pfannen zurückbleibt, und in welcher sich natürlich, neben einer bedeutenden Menge Kochsalz, die sehr leicht löslichen Salze der Soole und diejenigen Salze finden, welche in verhältnissmässig geringer Menge vorkommen, wird nicht sogleich ausgeschöpft, sondern man gibt von Neuem Siedesoole hinzu, schlägt ein neues Werk zu; erst wenn auf diese Weise mehrere Werke zugeschlagen sind, entfernt man sie aus der Pfanne.

Das feuchte Salz wird in besonderen Trockenpfannen oder in Trockenstuben, welche durch die von den Pfannen abziehende Feuerluft mittelst Canälen geheizt werden, auf Hürden getrocknet. Das abfallende, zusammengekehrte Salz, das Kehrsalz, wird als Gewerbesalz und Viehsalz verwerthet, oder es wird mit dem Salzsteine und dem Krücksalze, dem salzreichen Schlamme, aufgelöst und von Neuem versotten.

Sämmtliche Abfälle beim Sieden: den Schaum, den Schlamm, den Pfannenstein (Hungerstein und Salzstein), das Kehrsalz, die Mutterlauge, umfasst man gemeinschaftlich mit dem Namen Siedeabfälle. Der Siedeverlust ist nach der Beschaffenheit der Soole, der grösseren oder geringeren Sorgfalt beim Versieden, sehr verschieden.

Eine klare Einsicht in die Veränderungen, welche die Soole bei der Verarbeitung (dem Gradiren und Versieden) erleidet, und in die chemische Zusammensetzung der Siedeabfälle und Fabrikate wird durch die folgenden Analysen von Heine erhalten.

Es ist dabei die Zusammensetzung durchgehends so ausgedrückt, wie sie der Columne c, Seite 302, entspricht.

1. Die oben, Seite 302, erwähnte Soole von Salza. 2. Einmal gefallene Soole. 3. Zweimal gefallene Soole. 4. Dreimal gefallene Soole.

	1.	2.	3.	4.
Organische Substanz	0·001	—	—	—
Kieselsäure	0·002	—	—	—
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul .	0·003	—	—	—
Zweifach kohlensaures Calcium . . .	0·049	—	—	—
Zweifach kohlensaures Magnesium . .	0·006	—	—	—
Schwefelsaures Calcium	0·284	0·489	0·462	0·383
Schwefelsaures Kalium	0·148	0·226	0·277	0·359
Schwefelsaures Natrium	0·153	0·131	0·270	0·274
Chlornatrium	10·284	15·373	18·876	23·315
Chlormagnesium	0·170	0·231	0·330	0·375
Gesammtmenge der festen Bestandtheile	11·100	16·450	20·215	24·706
Wasser	88·900	83·550	79·785	75·294
Summa . .	100·000	100·000	100·000	100·000

1. Dornenstein vom ersten Falle (Ostseite); Alter der Dornenwand 22 Jahre. 2. Dornenstein vom zweiten Falle (Ost); Alter 10 Jahre. 3. Dornenstein vom dritten Falle (Ost); Alter 5 Jahre.

	1.	2.	3.
Organische Substanz	1·208	0·041	0·021
Kieselsäure	2·285	0·239	0·256
Eisenoxyd und Thonerde	2·379	0·075	0·061
Kohlensaures Calcium	76·291	1·192	0·730
Kohlensaures Magnesium	1·591	0·219	0·161
Schwefelsaures Calcium	3·237	75·774	76·018
Schwefelsaures Kalium	0·827	0·701	0·468
Schwefelsaures Natrium	2·090	0·069	0·274
Chlornatrium	2·703	1·329	1·067
Wasser	7·389	20·361	20·944
Summa	100·000	100·000	100·000

Man ersieht, dass die Soole auf dem ersten Falle organische Substanz, Kieselsäure, kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Calcium und kohlensaures Magnesium verloren hat, und dass sich zugleich Gyps, schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium abschieden. Das hier überwiegende Vorkommen von kohlensaurem Calcium ist der Saline Salza eigenthümlich, so wie dass der Dornenstein hier in sehr geringer Menge auftritt. — Auf dem zweiten Falle verlor die Soole vorzugsweise Gyps [1]). — Auch auf dem dritten Falle verlor die Soole hauptsächlich Gyps. — Der Procentgehalt der Soole hat sich durch dreimaliges Fallen von 11·1 auf 24·7 erhöht; in welchem Verhältnisse die Steigerung bei den einzelnen Salzen stattfand, ergeben die Analysen.

[1]) In der Analyse der einmal gefallenen Soole finden sich weder organische Substanzen, noch Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, noch kohlensaures Calcium und kohlensaures Magnesium aufgeführt, und doch kommen diese alle im Dornensteine vom zweiten Falle vor, ja, wie man sehen wird, noch im Dornensteine vom dritten Falle, und selbst der Hungerstein und Salzschlamm enthalten Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und kohlensaures Magnesium. Alle diese Substanzen müssen daher in der gefallenen Soole in so kleiner Menge enthalten sein, dass sie darin nicht bestimmt werden können, dass sie sich nur in den Ausscheidungen erkennen lassen.

1. Salzschlamm, vom dritten, letzten Werke. 2. Hungerstein vom letzten Werke. 3. Salzstein, frei von Hungerstein.

	1.	2.	3.
Kieselsäure	0·02	0·02	—
Eisenoxyd und Thonerde	0·06	0·03	—
Kohlensaures Magnesium	0·57	0·41	—
Schwefelsaures Calcium	23·65	27·38	0·02
Schwefelsaures Kalium	1·84	2·12	1·53
Schwefelsaures Natrium	13·98	22·60	0·40
Chlornatrium	56·71	42·70	90·87
Chlormagnesium	0·32	1·30	1·87
Wasser	2·85	3·44	5·11
Summa	100·00	100·00	100·00 ?

Der Salzschlamm besteht, wie man sieht, vorzüglich aus Kochsalz und dem wasserfreien Doppelsalze von schwefelsaurem Calcium und schwefelsaurem Natrium, das sich in der siedenden Soole bildet. Der Hungerstein unterscheidet sich davon durch einen kleineren Gehalt an Kochsalz, grösseren Gehalt an dem Doppelsalze.

1. Weisses Salz, vom ersten Ausschlage des dritten Werkes. 2. Gelbes Salz, vom dritten Werke. 3. Mutterlauge (Absatz-Mutterlauge); specifisches Gewicht bei 15° R. 1·2768.

	1.	2.	3.
Chlornatrium	94·95	89·30	11·65
Chlormagnesium	0·45	2·88	9·99
Schwefelsaures Natrium	0·55	1·58	4·14
Schwefelsaures Kalium	0·41	1·73	5·36
Schwefelsaures Calcium	0·73	0·44	—
Wasser	2·91	4·07	68·86
Summa	100·00	100·00	100·00

2700 Kubikfuss Siedescole von 19·1 Pfund Gehalt = 24·376 Proc. lieferten in drei Siedewerken:

11 Lasten 3 Tonnen weisses Salz [1]),
1 Tonne 156 Pfund gelbes Salz,
331 Pfund Salzstein,
369 Pfund Hungerstein (Gypsstein),
443 Pfund Salzschlamm,
33 Kubikfuss Mutterlauge.

Der Hungerstein (Pfannenstein) und Schlamm der Salinen können unter Umständen werthvolle Abfallproducte sein. Kommt in denselben, neben Kochsalz, das Doppelsalz von schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Calcium vor, wie in denen der Saline Salza (siehe oben), so lässt sich Glaubersalz aus denselben gewinnen. Das Doppelsalz wird durch kaltes Wasser zerlegt; laugt man daher die genannten Abfallproducte aus, so bleibt Gyps ungelöst, schwefelsaures Natrium und Kochsalz werden gelöst. Aus dieser Lösung ist Glaubersalz, krystallisirtes wasserhaltiges schwefelaures Natrium ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) zu erhalten. Der Pfannenstein und Schlamm derjenigen Soolen, in denen ausser Gyps nicht andere Schwefelsäuresalze vorkommen, besteht begreiflich wesentlich aus schwefelsaurem Calcium und Kochsalz; er dient dann als Düngemittel.

Die folgenden Analysen von Pfannenstein und Schlamm mögen hier noch eine Stelle finden.

	1.	2.	3.
Schwefelsaures Calcium	8·78	21·10	95·72
Schwefelsaures Natrium	9·44	—	—
Schwefelsaures Kalium	0·37	—	—
Chlornatrium	79·18	75·34	2·07
Chormagnesium	1·53	0·64	—
Summa . .	99·30 ?	97·08	97·79

1. Pfannenstein der Saline zu Halstadt im Salzkammergut; die Soole durch Auslaugen von Salzgestein erhalten (Schrötter). — 2. Ausserdem Chlorcalcium 0·24, Eisenoxyd und Thonerde 0·58, Wasser 2·1. Pfannenstein der Saline Wilhelmshall bei Rottenmünster in Würtemberg (Fehling). — 3. Ausserdem schwefelsaures Strontium 0·40, Eisenoxyd 1·8. Schlamm von der Saline Sülz in Mecklenburg (Seite 303).

Wichtiger noch als Pfannenstein und Schlamm sind als Abfallproducte der Salinen die Mutterlaugen. Sie zerfallen in solche, welche nur Chloride (auch Bromide) enthalten, und solche, in denen sich neben diesen Schwefelsäuresalze finden, und man kann kalireichere und kaliärmere unterscheiden.

Die folgenden Analysen werden die Verschiedenheit der Zusammensetzung veranschaulichen.

[1]) 1 Last = 4000 Preuss. Pfunde (ältere Pfunde à 467·7 g).

	1.	2.	3.	4.	5.
Chlornatrium	12·17	24·50	10·00	11·65	11·81
Chlorkalium	0·53	—	1·23	—	—
Chlormagnesium	5·14	0·52	9·86	9·99	10·65
Chlorcalcium	8·32	0·23	4·90	—	—
Schwefelsaures Kalium .	—	—	—	5·36	8·16
Schwefelsaures Natrium .	—	—	—	4·14	1·51
Wasser	73·51	74·31	73·16	68·86	67·87
Summa . .	99·67	99·56	99·15	100·00	100·00

1. Ferner noch: schwefelsaures Strontium 0·02, schwefelsaures Calcium 0·08, Brommagnesium 0·216; Saline Sülz (Virck). — 2. Ausserdem: schwefelsaures Calcium 0·42, Bromnatrium 0·024 [1]); Saline Friedrichshall (Fehling). — 3. Ausserdem: schwefelsaures Calcium 0·10, Bromnatrium 0·750. Eingedampfte, noch von Kochsalz befreite Mutterlauge von Friedrichshall in Würtemberg (Fehling). — 4. Die schon oben, S. 309, aufgeführte Mutterlauge von Salza (Heine). — 5. Mutterlauge der Saline Harzburg (Otto). Die Saline ist eingegangen.

Aus den Mutterlaugen, welche von Soolen fallen, worin Schwefelsäuresalze (Gyps abgerechnet) nicht vorkommen, kann durch Kalk Magnesia gefällt werden, um diese behufs der Bereitung von Bittersalz ($MgSO_4 + 7\,H_2O$) in Schwefelsäure zu lösen. Oder man kann schwefelsaures Natrium zu denselben geben und sie auf 50° C. erwärmen, wonach dann bei hinreichender Concentration und hinreichender Erniedrigung der Temperatur Bittersalz auskrystallisirt, indem sich das Chlormagnesium und schwefelsaure Natrium umsetzen. Zur Gewinnung von kohlensaurem Magnesium sind diese Mutterlaugen wegen des Gehaltes an Chlorcalcium nicht geeignet. Waren sie von sehr reinen Soolen gefallen, enthalten sie nur sehr wenig Chlormagnesium und Chlorcalcium, wie die Mutterlauge 2, so lässt sich durch Eindampfen noch Kochsalz daraus abscheiden und so eine an den genannten Chloriden reichere Lauge darstellen (Mutterlauge 3).

Die Verarbeitung der Mutterlaugen, welche Schwefelsäuresalze enthalten, gründet sich im Wesentlichen auf die verschiedene Löslichkeit der darin vorkommenden Salze bei verschiedenen Temperaturen und auf Umsetzungen dieser Salze durch Temperaturveränderung. Diese Mutterlaugen sind oft ganz frei von Kalk, enthalten jedenfalls nur Spuren davon, weil sich derselbe beim Verdampfen der Soole als schwefelsaures Calcium abscheidet. Findet sich darin Kali in erheblicher Menge, so krystallisirt aus denselben bei gewöhnlicher Temperatur ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium ($K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O$) in ziemlich grossen, harten Krystallen aus. Dies Doppelsalz kann nach

[1]) Es wäre wohl richtiger gewesen, das Brom als Brommagnesium zu berechnen.

dem Leblanc'schen Sodaprocesse auf kohlensaures Kalium verarbeitet oder bei der Alaunfabrikation verwendet werden. Es lässt sich sehr gut auch durch Kalk so zerlegen, dass schwefelsaures Kalium in Lösung bleibt, Magnesia und Gyps sich ausscheiden (Otto). Ist dies Doppelsalz auskrystallisirt oder fehlt es an Kali, so kann bei etwa 10° C. Bittersalz aus den Laugen krystallisiren. Dies ist Veranlassung, dass viele Chemiker schwefelsaures Magnesium und nicht schwefelsaures Natrium in den Soolen und Mutterlaugen annehmen (Seite 301). Bei Winterkälte krystallisirt Glaubersalz aus den Mutterlaugen. Nimmt man in den Laugen, wie in den Soolen, nicht schwefelsaures Natrium, sondern schwefelsaures Magnesium an, so erklärt man das Auskrystallisiren von Glaubersalz durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Magnesium und Kochsalz (a. a. O.). Auch ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium kann aus den Laugen erhalten werden. Wenn die Laugen schliesslich vorzugsweise Chlormagnesium enthalten, so lässt sich aus denselben kohlensaures Magnesium (*Magnesia alba*) fällen, oder so können sie so verarbeitet werden, wie die Mutterlaugen von Soolen, in denen Schwefelsäuresalze fehlen (siehe oben). Aus bromreichen Mutterlaugen scheidet man Brom ab und häufig werden Mutterlaugen jeder Art, besonders aber die bromhaltigen, als Badesoole benutzt. Die Verarbeitung der Mutterlauge des Meerwassers, welche weiter unten beschrieben werden wird, kann auch als Anhaltspunkt dienen bei der Verarbeitung der Mutterlaugen der Soolen.

Wesentliche Verbesserungen sind in neuerer Zeit in der Salzgewinnung nicht eingeführt, trotzdem namentlich in England zahlreiche Patente für einen vollkommneren Process genommen sind, welche hauptsächlich eine Ersparniss des Brennmaterials bewirken sollten. In einigen Salinen (Schönebeck, Dieuze) finden sich Pfannen mit mechanischem Rührwerk [1]), doch scheinen sich dieselben keiner grossen Anerkennung zu erfreuen [2]).

In den wärmeren Klimaten, wo die freiwillige Verdunstung rasch vor sich geht, wird an den Küsten des Meeres eine bedeutende Menge von Kochsalz aus Meerwasser gewonnen, so z. B. in Portugal zu St. Ubes, in Frankreich an der Küste des Mittelländischen Meeres (Languedoc, Provence) und des Atlantischen Oceans, namentlich zu Croisic (Loire-Inférieure), zu Marennes (Charente-Inférieure). Auch Oesterreich gewinnt in Dalmatien auf den Salinen Capo d'Istria und Pirano und zu St. Felice bei Venedig $1^1/_2$ Millionen Centner Seesalz [3]).

Das Meerwasser ist eine Salzsoole, eine Lösung verschiedener Salze, von denen das Kochsalz das überwiegende ist. Die Zusammensetzung ist qualitativ natürlich überall dieselbe, aber die Gesammtmenge der Salze, das ist die Concentration, weicht nach örtlichen Verhältnissen etwas ab, wird durch grosse Ströme, Eisbildung und Verdunstung örtlich verändert. Es finden sich im Meerwasser Chlor und Brom, Schwefelsäure und Kohlensäure, Natrium und Kalium, oder Natron und Kali, Magnesium und Calcium, oder Magnesia und Kalk, also dieselben Körper, welche in den Salzsoolen

---

[1]) Solche sind von Pohl (Dingl. pol. J. **219**, 245), Thelen (daselbst **235**, 471; **239**, 52), Piccard u. A. construirt. — [2]) Vergl. Mehner, Die neueren Fortschritte der Salinentechnik (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881, 77). — [3]) Wagner's Jahresbericht 1862, S. 217.

angetroffen werden. Was über die Vertheilung der Halogene, Säuren, Metalle und Basen bei den Soolen gesagt ist (Seite 301), gilt begreiflich auch für das Meerwasser. Manche Analytiker haben alle Schwefelsäure, welche über die zur Bildung von schwefelsaurem Calcium erforderliche Menge vorhanden ist, der Magnesia zugetheilt, andere wenigstens einen Theil derselben dem Kali zugewiesen; jene nehmen also neben schwefelsaurem Calcium nur schwefelsaures Magnesium an, diese neben letzterem auch noch schwefelsaures Kalium. Von schwefelsaurem Natrium ist nicht die Rede. Einige führen das Brom als Bromnatrium, andere als Brommagnesium auf. Die folgenden Analysen, welche bestimmt sind, ein Bild von der Zusammensetzung des Meerwassers zu geben, werden dies bestätigen. v. Bibra[1]) fand:

	Grosser Ocean	Atlantischer Ocean	Nordsee
Chlornatrium	2·5877	2·7558	2·5513
Bromnatrium	0·0401	0·0326	0·0373
Schwefelsaures Kalium	0·1359	0·1715	0·1529
Schwefelsaures Calcium	0·1622	0·2046	0·1622
Schwefelsaures Magnesium	0·1104	0·0614	0·0706
Chlormagnesium	0·4345	0·3260	0·4641
Gesammtmenge der Salze	3·4708	3·5519	3·4384
Wasser	96·5292	96·4481	96·5616
Summa . .	100·0000	100·0000	100·0000

Das Wasser des Mittelländischen Meeres, an der Küste von Frankreich, enthält nach Usiglio[2]):

Chlornatrium	2·9424
Bromnatrium	0·0556
Chlorkalium	0·0505
Schwefelsaures Calcium . .	0·1357
Schwefelsaures Magnesium	0·2477
Chlormagnesium	0·3219
Kohlensaures Calcium . .	0·0114
Eisenoxyd	0·0003
Gesammtmenge der Salze .	3·7655
Wasser	96·2345
	100·0000.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **77**, 90 u. f. — [2]) Dingl. pol. J. **118**, 40.

Regnault gibt als mittlere Zusammensetzung des Meerwassers an:

Chlornatrium	2·700
Chlorkalium	0·070
Schwefelsaures Calcium . .	0·140
Schwefelsaures Magnesium .	0·230
Chlormagnesium	0·360
Brommagnesium	0·002
Kohlensaures Calcium . . .	0·003
Wasser	96·470
Verlust	0·025
	100·000.

Die Anlagen zur Verdunstung des Meerwassers, behufs der Gewinnung von Salz, die Salzgärten (*marais salants*, *salins*), bestehen aus einer grossen Verdampffläche auf thonigem, völlig geebnetem Boden, welche in Abtheilungen getheilt ist und so ein System von vierseitigen sehr flachen Bassins darstellt.

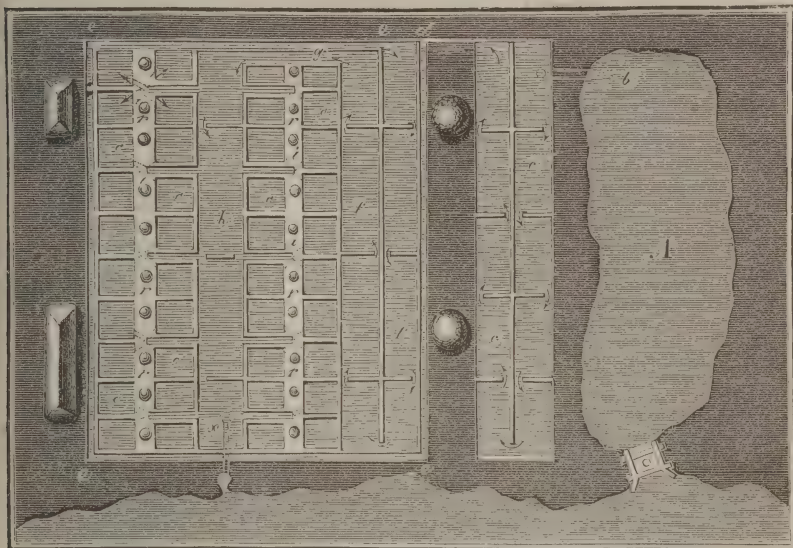
Liegt die Anlage tief genug, so lässt man das Meerwasser zur Zeit der Fluth durch eine Schleuse in den sehr grossen und flachen Sammelteich treten, welcher als Reservoir und zum Klären dient, und in welchem die erste Verdunstung stattfindet. Liegt die Anlage höher, so wird der Sammelteich mittelst Pumpen gespeist. Aus dem Sammelteiche fliesst das Wasser, nach und nach und sehr langsam, durch die verschiedenen Abtheilungen der zahlreichen, flacheren Bassins von abnehmender Grösse.

Zuerst scheidet sich aus dem Wasser das kohlensaure Calcium aus, häufig gelb gefärbt von Eisenoxydhydrat, das wenigstens zum grössten Theile vom Boden herrührt, später, wenn die Concentration auf 15 bis 18° B. gekommen ist, lagert sich eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Calcium (Gyps) ab, und hat die Concentration 25° B. erreicht, so findet sich keine Spur mehr von diesem Salze in dem Wasser, weil dasselbe in einer Flüssigkeit, die reich ist an schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Magnesium — und eine solche ist das concentrirte Wasser — ganz unlöslich ist. Nunmehr beginnt die Krystallisation des Kochsalzes in den letzten, kleinsten Bassins, in denen das Wasser 5 bis 6 Centimeter tief zu stehen kommt und welche man alle Tage oder alle zwei Tage füllt, je nachdem die Witterung günstig ist. Das sich ablagernde Salz bildet eine dichte Lage, die stärker und stärker wird. Die Salzkrystalle sind anfangs durchsichtig, sie wachsen, ohne an Zahl zuzunehmen, bis das Wasser reich wird an Chlormagnesium, welches die Löslichkeit des Salzes vermindert und die Ablagerung kleiner mattweisser Krystalle veranlasst. Man muss die Mutterlauge aus den Bassins entfernen, ehe der ganze Gehalt an Kochsalz auskrystallisirt ist, weil die letzten Antheile desselben zu sehr durch Magnesiumsalze verunreinigt werden würden; man treibt im Allgemeinen die Concentration nicht weiter als 30° B.

Der Process der Verdampfung geht fünf bis sechs Monate fort, vom April bis September, nämlich so lange, als die günstige Jahreszeit dauert, und während dieser Zeit wird die Mutterlauge 3 bis 4 Mal entfernt. Dann schreitet man zur Ernte. Man legt die Krystallisationsbassins trocken, nimmt die 4 bis 5 Centimeter dicke Salzschicht mit Schaufeln

heraus und bildet daraus, neben den Bassins, grosse lange Haufen, in denen das Salz durch Abtropfen und durch Vermittelung der Feuchtigkeit der Luft die anhängende Mutterlauge verliert. In anderen Anlagen

Fig. 63.



sammelt man die entstandenen Salzkrystalle täglich und bildet daraus erst kleinere, dann grössere Haufen, in denen es auf eben erwähnte Weise von anhängender Mutterlauge frei wird. Das so in isolirten Krystallen erhaltene Salz ist reiner als das vorige.

Die Beschaffenheit des Seesalzes ergibt sich aus den Analysen zweier Sorten französischen Salzes:

	1.	2.
Chlornatrium	95·11	87·97
Chlormagnesium	0·23	1·58
Schwefelsaures Magnesium	1·30	0·50
Schwefelsaures Calcium	0·91	1·65
Erdige Substanzen	0·10	0·80
Wasser	2·35	7·50
	100·00	100·00.

1. Gewöhnliches Seesalz des Languedoc und der Provence; 2. Graues Salz von den Küsten der Bretagne.

Ein Theil des erhaltenen Seesalzes wird durch Waschen mit Salzlösung gereinigt, ehe man es in den Handel bringt, ja selbst einem Raffinations-Processe unterworfen. Für letzteren löst man es in Wasser, zersetzt die Magnesiasalze durch Kalk, filtrirt und verdampft in Pfannen.

Die Mutterlauge von der Gewinnung des Seesalzes, welche man früher meistens ungenutzt ins Meer fliessen liess, wird in neuerer Zeit

mehr und mehr Gegenstand der Verarbeitung. Man verdankt Balard, der den Gegenstand mit grosser Liebe behandelt hat, das Verfahren der Verarbeitung, welches in dem Folgenden beschrieben werden soll. Es ist von hohem wissenschaftlichem Interesse, als Beispiel der Trennung von Salzen durch Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen, und gibt den Anhaltspunkt ab für die Verarbeitung der Mutterlaugen der Soolen, wie schon Seite 312 angedeutet wurde. Dasselbe soll hier deshalb beschrieben werden, obgleich man vielfach jetzt in anderer Weise verfährt, wie dies bei den speciell gewonnenen Producten angegeben ist (Seite 90).

Von der Mutterlauge der Soolen unterscheidet sich die Mutterlauge des Meerwassers durch weit grösseren Gehalt an Chlormagnesium und, als Folge davon, durch weit geringeren Gehalt an Kochsalz, dessen Löslichkeit, wie angegeben, durch Chlormagnesium vermindert wird. Zum Vergleiche mögen die folgenden Analysen hier eine Stelle finden, bei denen, wie oben beim Meerwasser, nicht schwefelsaures Natrium, sondern schwefelsaures Magnesium aufgeführt ist.

	1.	2.	3.
Chlornatrium	5·88	15·06	13·06
Chlormagnesium	16·72	7·20	9·64
Schwefelsaures Kalium . .	3·54	5·36	8·16
Schwefelsaures Magnesium .	1·34	3·52	1·28
Summa . .	27·48	31·14	32·14.

1. Ausserdem: Brommagnesium 0·59; Mutterlauge vom Nordseewasser, specifisches Gewicht 1·2474 (Otto). 2. Mutterlauge der Saline Salza; specifisches Gewicht 1·2768. 3. Mutterlauge der Saline Harzburg, specifisches Gewicht 1·2816 (Otto).

Wird das Concentriren der Mutterlauge des Meerwassers in den Bassins fortgesetzt, so resultirt daraus am Tage, durch Verdunstung, ziemlich reines Kochsalz, während der Nacht, durch Erkältung, Bittersalz (wasserhaltiges schwefelsaures Magnesium: $MgSO_4 + 7 H_2O$). Diese beiden Ablagerungen lässt man in der Regel in denselben Bassins sich bilden, so dass man eine sehr dichte Salzlage erhält, welche aus Kochsalzkrystallen besteht, die durch Bittersalz zusammengekittet sind. Da das schwefelsaure Magnesium in Wasser, worin sich Chlormagnesium befindet, weniger löslich ist als in reinem Wasser, so trägt die Vergrösserung des Gehaltes an Chlormagnesium in der Mutterlauge zur Ablagerung des Bittersalzes viel bei.

Wenn die Temperatur der Luft plötzlich bis auf 10° C. sinkt, was bisweilen im September, nach einem Gewitter, der Fall ist, so kann die Mutterlauge, in ein neues Bassin gebracht, beträchtliche Mengen von reinem Bittersalz geben.

Ist die Mutterlauge durch passende Concentrirung auf eine Dichtigkeit von ungefähr 34° B. gekommen, so fängt sie an, das schwefelsaure Kalium-Magnesium, $K_2SO_4, MgSO_4 + 6 H_2O$ abzusetzen (Seite 311), welches durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann.

Sobald die Mutterlauge die Concentration von 36° B. erreicht hat, so scheidet sich, vorzüglich durch Erkältung, ein neues Product aus, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium, der Carnallit, $KCl, MgCl_2 + 6$ aq. Da die Zerfliesslichkeit des in grosser Menge vorhandenen Chlor-

magnesiums die freiwillige Verdampfung schwierig macht, so ist es besser, das Eindampfen bis zu dem angegebenen Punkte durch künstliche Wärme auszuführen, und wenn man sie nicht eher ausführt, als nachdem man die Mutterlauge einige Zeit lang bei einer Temperatur von $+ 2^0$ bis $+ 3^0$C. hat stehen lassen, wodurch sie fast vollständig von dem schwefelsauren Magnesium befreit wird, so kann man fast die Gesammtmenge des Kaliums als Carnallit erhalten (vergl. S. 90).

Ist endlich die Concentration der Mutterlauge auf 40° B. gestiegen, so findet sich in derselben nur Chlormagnesium, und sie liefert in der Nähe von 0° C. voluminöse Krystalle davon.

Bei dem fortschreitenden Verdampfen des Meerwassers und der Mutterlaugen vermindert sich das Volumen derselben sehr bemerkenswerth, und da sie im Verlaufe des Verdampfens beträchtliche Mengen von Salzen fallen lassen, welche das specifische Gewicht vergrösserten, so ist die Vermehrung des specifischen Gewichts dieser Flüssigkeiten weit davon entfernt, im umgekehrten Verhältnisse zu stehen zu der Verminderung des Volumens. Das folgende Beispiel liefert den Beweis dafür.

10 Liter (10 000 ccm) Meerwasser auf 25° B. gebracht, haben nur das Volumen von 935 ccm, und dies Volumen reducirt sich auf 200 ccm, wenn das Wasser auf 30° B. gekommen ist. Die Mutterlauge zeigt nur 31° B., nachdem sie durch Verdampfen auf 50 ccm gebracht ist, und wenn sie endlich 34° B. zeigt, beträgt ihr Volumen nur 30 ccm.

Auch die letzten Mutterlaugen können noch verwerthet werden. Man weiss, dass Chlormagnesium bei einer hohen Temperatur durch Wasserdampf zersetzbar ist, dass Magnesia entsteht und Salzsäure entweicht; es leuchtet daher ein, dass sich diese Mutterlaugen in geeigneten Apparaten auf Salzsäure verarbeiten lassen (siehe oben). Ausserdem enthalten die letzten Mutterlaugen Bromide, und wenn man sie mit passendem Zusatze von Schwefelsäure und Braunstein destillirt, so gewinnt man daraus das Brom (siehe dies)[1].

Wenn sich bei hinreichend niederer Temperatur im Meerwasser Eis bildet, so concentrirt sich der Salzgehalt des Wassers in dem nicht gefrierenden Antheile. Auf diese Weise wird in den kälteren Klimaten das Meerwasser in eine salzreichere Flüssigkeit verwandelt und aus dieser dann durch Verdampfung in Pfannen Salz gewonnen.

Russland ist reich an salzhaltigen Landseen: der Ettonsee in der Kirgisensteppe, der rothe See bei Perekop in der Krim sind concentrirte Salzlösungen mit 13 bis 18 Proc. Kochsalz, manche andere enthalten selbst bis 24 Proc. Kochsalz. Verdampft man in der wärmeren Jahreszeit das Wasser, so scheidet sich Kochsalz aus und setzt sich ab. So finden sich am Boden mancher dieser Seen mächtige Ablagerungen von Salz, welche durch Brechen gewonnen werden. Nach Göbel wurde allein am Ettonsee im Jahre 1832 1 Million Centner gebrochen[2].

Eine ganz eigenthümliche Zusammensetzung hat das Wasser des todten Meeres. Es stellt gleichsam die Mutterlauge einer von Schwefelsäuresalzen freien Soole dar, hat z. B. viel Aehnlichkeit mit der Mutterlauge der Soole von Halle. Der Gehalt an Salzen beträgt 21·73 Proc.;

---

[1] Regnault, Cours de chimie. — [2] Fehling, Payen's Gewerbechemie.

davon sind 10·5 Chlormagnesium, 6·5 Kochsalz, 2·9 Chlorcalcium, 0·25 Brommagnesium (Marchand).

Der Verbrauch an Kochsalz ist bekanntlich höchst bedeutend. Ausser als Würze der Speisen und des Futters, sowie zum Conserviren (Einsalzen) von Fischen, Fleisch und Vegetabilien, wird es namentlich in sehr grosser Menge zur Darstellung von schwefelsaurem Natrium verwandt, um aus diesem Soda zu bereiten. Man zersetzt es hierzu durch Schwefelsäure und gewinnt als Nebenproduct Salzsäure (siehe diese, ferner Soda).

Im Deutschen Zollgebiete wurden im Etatsjahre 1880/81 [1]) in 80 einzelnen Anlagen salzartige Producte aller Art hergestellt. Darunter befanden sich 9 Steinsalzwerke, 61 Salinen und 10 chemische Fabriken, in welchen Kochsalz in mehr oder weniger reinem Zustande als Nebenproduct gewonnen wurde. Die gesammte Salzförderung umfasste ein Quantum von

554 370	kg-Ctr. [2])	Krystallsalz,
2 037 792	„ „	anderes Steinsalz,
4 539 319	„ „	Siedesalz,
101 496	„ „	Viehsalz,
43 421	„ „	Pfannenstein,
39 033	„ „	andere Salzabfälle,
205	„ „	Soole,
6	„ „	Mutterlauge
7 315 642	kg-Ctr.	

Der Absatz der Deutschen Salzwerke und Salinen betrug im Inlande 3 111 669 kg-Ctr. zu Speisezwecken gegen Entrichtung der Abgaben (41 236 872 Mark Nettoertrag inclusive des Salzzolls) und 2 664 779 kg-Ctr. zu anderen als Speisezwecken, abgabenfrei, zusammen 5 776 448 kg-Ctr. Exportirt wurden 2 226 518 kg-Ctr., und zwar 464 241 kg-Ctr. Siedesalz und 1 742 277 kg-Ctr. Steinsalz.

Das Verhalten des Kochsalzes bei der Einwirkung anderer Körper wurde und wird noch vielfach untersucht, meist mit dem Zwecke, auf vortheilhafte Weise ein Natronsalz oder Aetznatron zu erhalten. — Kochsalz und Bleioxyd (Bleiglätte) setzen sich bei Gegenwart von Wasser um zu Chlorblei und Natronhydrat ($2 NaCl + PbO + H_2O = PbCl_2 + 2 NaOH$); ist Bleioxyd im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich Bleioxychlorid. — Schwefelsäuresalze, welche in hoher Temperatur die Schwefelsäure entlassen, oder deren Metalle flüchtige Chloride bilden, zersetzen das Kochsalz; es bleibt schwefelsaures Natrium, gemengt mit dem Oxyde des Metalles, und es geht Salzsäure weg, oder es entweicht Metallchlorid. — Ein Gemenge von Kochsalz und Kieselsäure bleibt beim Glühen und Schmelzen unverändert, leitet man aber Wasserdampf über das glühende Gemenge, so entstehen kieselsaures Natrium und Salzsäure, in Folge der gemeinschaftlichen Wirkung von Kieselsäure und Wasser auf das Kochsalz ($2 NaCl + SiO_2 + H_2O = Na_2SiO_3 + 2 HCl$). Ginge die Zersetzung leicht und vollständig vor sich, so würde sie in grossartigem Maassstabe aus-

[1]) Statistik des Deutschen Reichs, Sept. 1881; Wagn. Jahresber. 1881, 206. — [2]) 1 kg-Ctr. = 100 kg.

geführt werden, um kohlensaures Natrium zu bereiten, denn eine Lösung von kieselsaurem Natrium wird durch Kohlensäure zerlegt. Die Schmelzbarkeit des kieselsauren Natriums ist aber ein Hinderniss; das geschmolzene Silicat bildet eine schützende Decke gegen die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Gemenge.

Der letzterwähnte Process ist von Interesse, weil sich auf ihn ein sehr gebräuchliches Verfahren gründet, Töpferwaaren zu glasiren. Man wirft nämlich Kochsalz in den Feuerraum des Töpferofens, wenn die Waare fast gahr gebrannt, der Ofen also glühend ist. Das Salz verdampft, und die Oberfläche der Geschirre verglast, indem die Kieselsäure des Thons unter Mitwirkung des Wasserdampfs — den das Heizmaterial oder das feuchte Salz liefert — das Kochsalz in angegebener Weise zersetzt. Es entsteht an der Oberfläche der Geschirre ein glasiges Doppelsilicat von Natron und Thonerde. Das in dem gewöhnlichen Thone nie fehlende Eisenoxyd kann die Verglasung ebenfalls veranlassen oder doch fördern.

Bromnatrium. — Wasserfrei: NaBr. — Moleculargewicht 103. — In 100: Na = 22·3, Br = 77·7. — Das Salz wird auf denselben Wegen erhalten, welche zum Bromkalium führen (Seite 92). Es krystallisirt indess bei gewöhnlicher Temperatur nicht wasserfrei aus seiner Lösung, wie das Bromkalium, sondern mit 2 Mol. Wasser, als $NaBr + 2H_2O$, also wie das Chlornatrium unterhalb — 10° C. krystallisirt. Die luftbeständigen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Krystalle dieses wasserhaltigen Salzes sind schiefe rhombische Säulen (2- u. 1gliedrig), vom specifischen Gewichte 3·079 nach Kremers, 3·198 nach Favre und Valson, und stimmen völlig mit denen des wasserhaltigen Chlornatriums überein (Mitscherlich). Sie schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen wasserfreies Salz, das auch aus einer Lösung bei Temperaturen über + 30° C. in Würfeln anschiesst, die mehr alkalisch als salzig schmecken. 100 Thle. Wasser lösen bei

0° . . .	77·5 Thle.	60° . . .	111·1 Thle.
20 . . .	88·4 „	80 . . .	112·4 „
40 . . .	104·2 „	100 . . .	114·9 „

(Kremers). Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist 121°.

Jodnatrium. — Wasserfrei: NaJ. — Moleculargewicht: 150. — In 100: Na = 15·33, J = 84·67. — Das Salz kann nach allen den Methoden dargestellt werden, nach denen Jodkalium bereitet wird (S. 93). Es krystallisirt, wie das Bromnatrium, bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. Wasser in monoklinen Krystallen, welche dem wasserhaltigen Chlornatrium gleichen, über + 40° C. wasserfrei, in Würfeln. Das wasserfreie Salz hat ein specifisches Gewicht von 3·45 (Filhol), schmilzt schwieriger als das Jodkalium und verdampft weniger leicht. Es verliert beim Schmelzen etwas Jod, indem Natron entsteht; mit Kohle unter Zutritt der Luft geglüht, wird es zum grossen Theile in kohlensaures Natrium verwandelt. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es allmälig an der Luft zersetzt; es färbt sich röthlich. Das wasserhaltige Salz zeigt sich in dieser Beziehung beständiger, es verwittert in trockner Luft und schmilzt beim Erhitzen leicht im Krystallwasser. Sowohl Wasser als Wein-

geist lösen das Jodnatrium sehr leicht. 100 Thle. Wasser lösen nach Kremers bei

0^0 . . .	158·7 Thle. NaJ	80^0 . . .	303 Thle. NaJ
20 . . .	178·6 „ „	100 . . .	312·5 „ „
40 . . .	208·4 „ „	120 . . .	322·5 „ „
60 . . .	256·4 „ „	140 . . .	333·3 „ „

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist 141^0. Der Gefrierpunkt der Lösung wird für je 1 g $NaJ, 4H_2O$ um $0{\cdot}152^0$ erniedrigt (Rüdorff).

Fluornatrium. — Formel: NaFl. — Moleculargewicht = 42. — In 100: Na = 54·76, Fl = 45·24. — Das Salz wird wie das entsprechende Kaliumsalz durch Neutralisiren von Flusssäure mit kohlensaurem Natrium und Abdampfen der Lösung in Gefässen von Silber oder Platin erhalten. Bei langsamem Abdampfen schiesst dasselbe in Würfeln an, bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium in Octaëdern, und bei raschem Verdampfen entsteht an der Oberfläche der Lösung eine Salzkruste. Es ist schwer schmelzbar, löst sich in kochendem Wasser nicht mehr als in kaltem, und zwar ist es ziemlich schwerlöslich; 1 Thl. erfordert 25 Thle. Wasser. Wird es nicht in sehr feines Pulver verwandelt, so geht es äusserst langsam in Lösung (Berzelius).

Fluorwasserstoff-Fluornatrium; saures Fluornatrium: NaFl, HFl, wird durch Uebersättigen einer Lösung des neutralen Salzes mit Flusssäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, viel leichter löslich in kochendem, so dass eine siedendheiss gesättigte Auflösung beim Erkalten kleine Krystalle absetzt. Bei langsamem Abdampfen erhält man regelmässige rhomboëdrische Krystalle. Die Krystalle geben beim Erhitzen Flusssäure aus und werden milchweiss, ohne die Form zu verlieren (Berzelius).

Unterchlorigsaures Natrium, NaClO. — Was über das unterchlorigsaure Kalium gesagt worden ist, gilt auch für das Natriumsalz, es kann daher im Wesentlichen auf jenes verwiesen werden (Seite 103). Man erhält eine Lösung, worin sich das Salz neben Chlornatium befindet, wenn man einen Auszug von Chlorkalk durch eine Lösung von kohlensaurem Natrium zersetzt (S. 103). Noch zweckmässiger ist es, zweifachkohlensaures Natrium anzuwenden, weil dann das entstehende kohlensaure Calcium schnell krystallinisch wird und zu Boden sinkt. — Die durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natrium entstehende Bleichflüssigkeit wird Chlornatronflüssigkeit genannt, sie ist die *Eau de Labarraque*, gleicht völlig der Chlorkaliflüssigkeit, der *Eau de Javelle*, und wird jetzt häufiger als diese benutzt; sie dient als kräftiges oxydirendes Mittel, zum Bleichen (Bleichwasser), auch zur Unterscheidung der Arsenflecken von Antimonflecken.

Chlorigsaures Natrium, $NaClO_2$. — In Bezug auf dies Salz kann auf das entsprechende Kaliumsalz verwiesen werden, dem es völlig gleicht.

Chlorsaures Natrium. — Formel $NaClO_3$. — Moleculargewicht = 106·5. — In 100: Na_2O = 29·1, Cl_2O_5 = 70·9.

Das Salz lässt sich nicht auf demselben Wege bereiten, welcher zum chlorsauren Kalium führt, nämlich durch Einleiten von Chlorgas in eine

Lösung von kohlensaurem Natrium, da es wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium durch Krystallisiren getrennt werden kann. Man erhält das Salz nach einem von Hopfer de l'Orme zuerst empfohlenen, von Winckler verbesserten Verfahren. $19^1/_2$ Thle. Weinsäure und $18^1/_3$ Thle. krystallisirtes kohlensaures Natrium werden in 160 Thln. Wasser gelöst, und dieser Lösung, welche zweifach-weinsaures Natrium enthält, nachdem dieselbe erhitzt ist, 16 Thle. chlorsaures Kalium zugegeben. An einem kühlen Orte scheidet sich aus der Lösung zweifach weinsaures Kalium (Weinstein) aus. Man dampft die davon getrennte Flüssigkeit zur Trockne, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, wodurch der letzte Rest von Weinstein entfernt wird, und verdampft die Lösung zur Krystallisation.

Wittstein empfiehlt den folgenden Weg zur Darstellung des Salzes. Man löst 3 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Ammonium und 3 Thle. chlorsaures Kalium in einer Porcellanschale in 15 Thln. heissen Wassers und verdampft die Lösung im Wasserbade, unter beständigem Umrühren, zur Consistenz eines dünnen Breies. Diesen bringt man in einen Glaskolben, übergiesst ihn mit dem vierfachen Gewichte Weingeist von 80 Proc., digerirt einen Tag lang in gelinder Wärme, filtrirt und wäscht die rückständige Salzmasse mit Weingeist aus. Aus der mit dem vierten Theile Wasser versetzten Lösung wird der Weingeist abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, 5 Thle. zerriebenes kohlensaures Natrium zugegeben und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Salz löst man im doppelten Gewichte Wasser und bringt die Lösung zur Krystallisation. Der Vorgang ist leicht verständlich. Schwefelsaures Ammonium und chlorsaures Kalium setzen sich zu schwefelsaurem Kalium und chlorsaurem Ammonium um, von denen sich das letztere in Weingeist löst; das chlorsaure Ammonium wird durch das kohlensaure Natrium zerlegt, es entstehen chlorsaures Natrium und kohlensaures Ammonium, welches entweicht. Man vergesse bei der Darstellung nicht, dass das chlorsaure Ammonium ein leicht zersetzbares, in trocknem Zustande sogar ein explodirendes Salz ist. Auch durch Kochen von Kaliumchlorat mit Kieselfluornatrium kann das Natriumchlorat erhalten werden.

Das chlorsaure Natrium krystallisirt in Würfeln mit Tetraëderflächen und Granatoëderflächen. 100 Thle. Wasser lösen bei:

0^0 . .	81·9 Thle.	80^0 . .	175·6 Thle.
20 . .	99·0 „	100 . .	232·6 „
40 . .	123·5 „	120 . .	333·3 „
60 . .	147·1 „		

Die gesättigte Lösung siedet bei 132^0. Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung [1]) ist bei $19·5^0$ und einem Gehalte an

10 Proc. . .	1·070	25 Proc. . .	1·190
15 „ . .	1·108	30 „ . .	1·235
20 „ . .	1·147	35 „ . .	1·282.

[1]) Nach Bestimmungen von Kremers (Pogg. Ann. 96, 68) von Gerlach (Zeitschr. anal. Chem. 8, 290) berechnet.

Das Salz ist in Weingeist nur wenig löslich. Nach Wittstein löst es sich bei 16° in 34 Thln. desselben von 83 Proc. Erhitzt wird es wie das Kaliumsalz zersetzt, das zurückbleibende Chlornatrium ist alkalisch (Wächter[1]). Es wird im Grossen dargestellt und in der Kattundruckerei zur Erzeugung von Anilinschwarz statt des schwer löslichen Kaliumchlorats angewandt.

Ueberchlorsaures Natrium, $NaClO_4$. — Ein zerfliessliches, auch in Alkohol lösliches Salz, das direct aus der Säure und Base erhalten werden kann und nach Serullas in Blättern, nach Penny in Rhomboëdern krystallisirt. Wegen der Zerfliesslichkeit lässt sich das Salz nicht, wie das überchlorsaure Kalium, aus dem Rückstande vom vorsichtigen Erhitzen des chlorsauren Natriums abscheiden.

Bromsaures Natrium, $NaBrO_3$. — Wird wie das analoge Kaliumsalz erhalten. Krystallisirt über + 4° C. aus der wässerigen Lösung, nach Löwig, in wasserfreien, kleinen glänzenden Krystallen, deren Form mit der des bromsauren Kaliums und chlorsauren Natriums übereinstimmt, deren Grundform nämlich ein Tetraëder ist. Es schmilzt beim Erhitzen und gibt Sauerstoff aus, mit Zurücklassung von Bromnatrium. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in nicht völlig 3 Thln. Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei

0° . .	27·54 Thle.	60° . .	62·5 Thle.
20 . .	34·48 „	80 . .	75·75 „
40 . .	50·25 „	100 . .	90·9 „

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist bei 19·5° und einem Gehalte der Lösung von

5 Proc.	1·041
10 „	1·083
15 „	1·129
20 „	1·178
25 „	1·231
30 „	1·289

Unter — 4° C. krystallisirt das Salz, nach Löwig, in Verbindung mit Wasser in langen vierseitigen Nadeln, welche an der Luft verwittern.

Jodsaures Natrium. — Formel $NaJO_3$. — Moleculargewicht = 198. — In 100: Na_2O = 15·65, J_2O_5 = 84·35. — Das Salz wird wie das Kaliumsalz direct aus Jodsäure und kohlensaurem Natrium erhalten. Verdampft man die Lösung von jodsaurem Natrium und Chlornatrium, welche man, nach Liebig, durch Behandeln von Jod mit Chlor etc. erhält (siehe Jodsäure, 1. Abth., S. 472), so scheidet sich das jodsaure Natrium aus, weil es schwer löslich ist, und kann dann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Das Salz krystallisirt unter verschiedenen Umständen mit sehr verschiedenen Mengen von Wasser. Beim Verdampfen der Lösung in mässig warmer Luft und beim Abkühlen einer heiss bereiteten concentrirten Lösung entstehen, nach Rammelsberg und Penny, seidenglänzende,

[1]) J. pr. Chem. 39, 321.

zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche 1 Mol. (8·5 Proc.) Wasser enthalten, das sie bei 150° C. verlieren. Beim Erkalten einer verdünnten Lösung bilden sich, nach Penny, lange vierseitige Säulen, welche 3 Mol. (21·5 Proc.) Wasser enthalten. Verdunstet eine Lösung unterhalb + 5° C. freiwillig, so schiessen daraus, nach Rammelsberg, wasserhelle rhombische, fast quadratische Säulen an, die 5 Mol. Wasser enthalten. Diese verwittern an der Luft sehr schnell, indem sie 4 Mol. Wasser entlassen. Ueber + 5° C. verwandeln sie sich in ein Aggregat von Krystallen mit 1 Mol. Wasser, während, auf der anderen Seite, diese letzteren sich unterhalb + 5° C. in Krystalle mit 5 Mol. (31·5 Proc.) Wasser verwandeln (Rammelsberg).

Nach Millon ist das bei oder über 70° C. entstandene Salz wasserfrei. Lässt man, nach Millon, das Salz aus einer Lösung bei 20° C. krystallisiren, so schiessen anfangs schöne Octaëder an, welche 3 Mol. Wasser enthalten, später erscheinen Nadeln mit 2 Mol. Wasser und endlich die oben erwähnten seidenartigen Büschel des Salzes mit 1 Mol. Wasser. Auch das Salz mit 5 Mol. wurde von Millon bei niederer Temperatur erhalten und ausserdem noch zwei Salze mit 8 und 6 Mol. Wasser. Alle Krystalle, welche mehr als 1 Mol. Wasser enthalten, entlassen das Wasser bis auf 1 Mol., wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen lässt, und bei 150° C. wird das Salz wasserfrei. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Erhitzen und gibt Sauerstoff und etwas Jod ab mit Hinterlassung von alkalischem Jodnatrium. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 14 Thln. Wasser auf und ist unlöslich in Weingeist.

Nach Kremers lösen 100 Thle. Wasser von

0°	2·52 Thle.	60°	20·88 Thle.
20	9·07 „	80	27·70 „
40	14·39 „	100	33·90 „

Penny gibt an, dass er durch Behandeln von jodsaurem Natrium mit weniger oder mehr Salpetersäure wasserfreies zweifach- und dreifach jodsaures Natrium erhalten habe. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung des neutralen Salzes lieferte Rammelsberg zuerst neutrales Salz, dann Jodsäure. Auch Ditte vermochte kein saures Salz zu erhalten.

Jodsaures Natrium mit Chlornatrium. Eine nach der Formel $NaCl + NaJO_3 + 6 H_2O$ zusammengesetzte Verbindung krystallisirt, nach Rammelsberg, bisweilen aus der Flüssigkeit, aus welcher sich das durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von jodsaurem Natrium und Natronhydrat entstandene überjodsaure Natrium abgeschieden hat. Sie bildet luftbeständige vierseitige Prismen; Wasser nimmt Kochsalz daraus auf mit Hinterlassung von jodsaurem Natrium mit 1 Mol. Wasser.

Jodsaures Natrium mit Bromnatrium. Eine concentrirte Lösung von Bromkalium, in welcher man jodsaures Natrium gelöst hat, gibt beim Abkühlen und Verdunsten ein Aggregat von äusserst dünnen, farblosen, durchsichtigen Blättchen, welche der Formel $2 NaBr, NaJO_3 + 9 H_2O$ entsprechen (Rammelsberg).

Jodsaures Natrium mit Jodnatrium. Wenn man Jod in mässig concentrirter Natronlauge löst, bis dieselbe anfängt sich zu färben, und diese Lösung unterhalb + 15° C. freiwillig verdunsten lässt, so entstehen darin, nach Mitscherlich, gerade abgestumpfte, regelmässige, sechsseitige Säulen, deren Zusammensetzung mit der Formel $NaJ + NaJO_3 + 10 H_2O$ übereinstimmt, die also eine wasserhaltige Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natrium sind. Diese Formel entspricht auch ihrem Verhalten; heisses Wasser und Weingeist lösen nämlich Jodnatrium daraus auf und lassen jodsaures Natrium zurück.

Auf ähnlichem Wege, sowie durch Uebergiessen von jodsaurem Natrium mit einer gesättigten Auflösung von Jodnatrium und mehrtägiges Stehenlassen, erhielt Penny Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $3 NaJ, 2 NaJO_3 + 20 H_2O$ entsprach.

Ueberjodsaures Natrium. Die Ueberjodsäure bildet entsprechend den 1. Abth., S. 484 angeführten Hydroxylverbindungen folgende Salze:

Mononatriumperjodat . .	$NaJO_4$ oder $J_2O_6(ONa)_2$,
Tetranatriumperjodat . .	$Na_4J_2O_9$ oder $J_2O_5(ONa)_4$,
Trinatriumperjodat . . .	Na_3JO_5 oder $J_2O_4(ONa)_6$,
Pentanatriumperjodat . .	Na_5JO_6 oder $J_2O_2(ONa)_{10}$.

Das wichtigste und beständigste dieser Salze ist das Tetranatriumperjodat oder dimesohyperjodsaure Natrium, $Na_4J_2O_9 + 3 H_2O$, welches, wie wir 1. Abth., S. 481 gesehen haben, den Ausgangspunkt für die Bereitung der Ueberjodsäure bildet und durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von gleichen Theilen Natriumhydroxyd und jodsaurem Natrium erhalten wird. Es ist in kaltem Wasser kaum, wenig in heissem löslich und verliert sein Krystallwasser erst bei 220° (nicht neben Schwefelsäure). Bei 270° entsteht unter Entwickelung von Sauerstoff jodsaures Salz, bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt ein Rückstand von der Zusammensetzung $Na_4J_2O_3$, der nach Magnus und Ammermüller [1]) unterjodigsaures Natrium, $J_2O, 2 Na_2O$, nach Langlois und Lautsch jodigsaures Natrium mit Jodnatrium, $J_2O_3, 3 Na_2O, 2 NaJ$, nach Rammelsberg orthohyperjodsaures Natrium mit Jodnatrium, $Na_5JO_6, 3 NaJ$, oder eine durch Wasser zersetzbare Verbindung von Jodnatrium und Natriumsuperoxyd, Na_2O_3 (?), ist. Bei heftigem Glühen zersetzt sich diese Verbindung unter Hinterlassung von Jodnatrium (2 Mol.) und Natron (1 Mol.). — Ein Salz, $Na_4J_2O_9 + 4 H_2O$, scheidet sich aus der Lösung des metahyperjodsauren Natriums auf Zusatz von Ammoniak ab.

Das Mononatriumperjodat oder metahyperjodsaure Natrium entsteht durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in wässeriger Ueberjodsäure und Krystallisiren. Es bildet wasserfrei farblose, durchsichtige, luftbeständige Krystalle des tetragonalen Systems, welche sauer reagiren und sich bei 300° in jodsaures Salz, bei Glühhitze in Jodnatrium verwandeln. Langlois [2]) und Lautsch [3]) erhielten aus saurer Lösung das Salz mit 2 Mol. Krystallwasser. Beide Salze sind leicht in Wasser löslich.

---

[1]) Pogg. Ann. **28**, 523. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **34**, 259. — [3]) J. pr. Chem. **100**, 65.

Ein Salz mit 3 Mol. Wasser scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des dimesohyperjodsauren Natriums in Salpetersäure ab und bildet sehr schöne harte, durchsichtige Krystalle des hexagonalen Systems. Es verwittert an der Luft und verliert das Wasser rasch neben Schwefelsäure.

Das Trinatriumperjodat oder mesohyperjodsaure Natrium, $4 Na_3 JO_5 + 5 H_2O$ (oder vielleicht $JO_2(ONa)_3 + H_2O$), wird durch Zusatz des vorhergehenden Salzes zu heisser Natronlauge erhalten und bildet kleine, sechsseitige Tafeln, welche leicht Kohlensäure aufnehmen und deshalb bei Luftabschluss ausgewaschen werden müssen.

Schwefligsaures Natrium. — Die schweflige Säure bildet ein neutrales und saures Natriumsalz, ausserdem ein pyroschwefligsaures oder wasserfreies saures Salz. Diese Salze sind besonders von Muspratt und Rammelsberg [1]) untersucht.

Neutrales schwefligsaures Natrium, $Na_2SO_3 + 7 H_2O$. Wird zu einer erwärmten, mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium noch ebensoviel kohlensaures Natrium gegeben, als man angewandt hat, so krystallisirt beim Erkalten neutrales schwefligsaures Natrium, $Na_2SO_3 + 7 H_2O$, aus. Die Krystalle sind monokline Prismen vom specifischen Gewichte 1·561 (Buignet); sie werden an der Luft trübe und matt, durch Oxydation und Wasserverlust. In Wasser ist das Salz leicht löslich und die alkalisch reagirende Lösung lässt beim Erhitzen Salz fallen (wahrscheinlich wasserfreies), ein Verhalten, welches auch das entsprechende Kaliumsalz zeigt. In wässerigem Weingeist löst es sich nur unbedeutend. Beim Erhitzen bis 150° C. verliert es den ganzen Wassergehalt, es wird weiss, undurchsichtig, schmizt aber nicht. In höherer Temperatur schmilzt es, ohne Gewichtsverlust, zu einer gelbrothen Masse, welche auf 1 Mol. Schwefelnatrium 3 Mol. schwefelsaures Natrium enthält. Alkohol zieht das erstere aus (Rammelsberg).

Muspratt erhielt aus einer Lösung, welche durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von kohlensaurem Natrium bis zur sauren Reaction dargestellt war, durch Verdampfen über Schwefelsäure Krystalle von der Formel $Na_2SO_3 + 10 H_2O$, also ein in Rücksicht auf den Wassergehalt dem neutralen kohlensauren Natrium entsprechendes Salz.

Das schwefligsaure Natrium erleidet mehrfache Anwendungen. Wie das unterschwefligsaure Natrium wird es als Antichlor benutzt, das heisst als Mittel, die letzten Spuren von Chlor oder unterchloriger Säure aus gebleichten Stoffen zu beseitigen. Es wirkt sehr conservirend; man gibt davon zu dem Eigelb, was die Weissgerber zur Fabrikation des Handschuhleders in bedeutender Menge verbrauchen, etwa 5 Proc., es hält sich dann unverändert. Auch Zuckersäften wird es wohl für gleichen Zweck in geringer Menge zugesetzt und dem Weine, dessen Dunkelwerden es verhindert. In den Laboratorien dienen Lösungen des Salzes als desoxydirendes Mittel und angesäuerte Lösungen anstatt der schwefligen Säure.

Zur Bereitung des Salzes für den grösseren Bedarf lässt man Schwefligsäuregas, das durch Verbrennen von Schwefel erzeugt ist, auf eine Lösung von kohlensaurem Natrium oder auf befeuchtete Krystalle dieses Salzes einwirken. Von dem Raume, in welchem der Schwefel brennt,

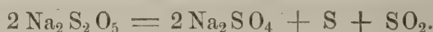
[1]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 259; **64**, 240; Pogg. Ann. **67**, 245.

steigt ein weites Rohr, gleich einem Schornsteine, in die Höhe; aus diesem treten die Verbrennungsgase in ein verbleites, durch Wasser gekühltes, sogenanntes Liebig'sches Kühlrohr und aus diesem in einen langen flachen Kasten aus Bleiplatten, welcher durch Zungen, die sich am Deckel befinden und abwechselnd von der einen und anderen Seite ausgehen, in mehrere Abtheilungen getheilt ist. Durch diesen Kasten fliesst die Lösung des kohlensauren Natriums dem Gasstrome entgegen und am unteren Ende läuft die entstandene Lösung des schwefligsauren Natriums durch ein gebogenes Rohr, ein Ueberlaufrohr, ab. Das nicht absorbirte Gas gelangt am anderen Ende des Kastens in einen Behälter, worin sich auf einem durchlöcherten Boden Krystalle von kohlensaurem Natrium befinden. Die Lösung von schwefligsaurem Natrium, welche sich auch hier bildet, läuft ebenfalls durch ein Ueberlaufrohr ab, das übrige Gas tritt durch ein seitliches Rohr in einen Zug-Schornstein.

Eine Masse, welche wesentlich schwefligsaures Natrium enthält, resultirt auch bei vorsichtigem Calciniren eines Gemenges aus kohlensaurem Natrium und Schwefel unter Zutritt der Luft (siehe unterschwefligsaures Natrium).

Saures schwefligsaures Natrium, $NaHSO_3$. — Entsteht durch Sättigen von kohlensaurem Natrium mit schwefliger Säure und bildet trübe, Lackmus röthende Krystalle. Es ist in Wasser schwerer als das neutrale Salz löslich, im Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung verliert an der Luft oder beim Einleiten eines indifferenten Gases schweflige Säure. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre zersetzt sie sich, ähnlich wie wässerige schweflige Säure (1. Abth., S. 630), in Natriumsulfat, Schwefelsäure und Wasser (Barbaglia und Gucci [1]).

Pyroschwefligsaures Natrium, $Na_2S_2O_5$. — Dies Salz scheidet sich, wenn man in eine warme concentrirte Sodalösung bis zur Sättigung schweflige Säure leitet, in kleinen glänzenden Prismen aus. Es verliert an der Luft schweflige Säure, bei raschem Erhitzen entweichen ausserdem Schwefeldämpfe und es hinterbleibt schwefelsaures Natrium:



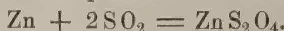
$$2\,Na_2S_2O_5 = 2\,Na_2SO_4 + S + SO_2.$$

Hydroschwefligsaures Natrium. — Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei hydroschwefliger Säure, 1. Abth., S. 643, angegeben. Nach neueren Untersuchungen von A. Bernthsen [2]) erhält man dasselbe aber so keineswegs rein, sondern gemengt mit wechselnden Mengen von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium und Zinkoxyd. Die Zusammensetzung desselben ist nach Bernthsen nicht $NaHSO_2$, sondern $NaSO_2$, resp. $Na_2S_2O_4$, so dass dem Salze die Oxydationsstufe S_2O_3 zu Grunde liegt. Es bildet sich bei der Einwirkung von Zink auf saures schwefligsaures Natrium, entsprechend der Gleichung:



$$Zn + 4\,NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Zink auf freie schweflige Säure bildet sich nicht, wie Schützenberger angegeben, freie hydroschweflige Säure, sondern das Zinksalz ZnS_2O_4, entsprechend der einfachen Gleichung:



$$Zn + 2\,SO_2 = ZnS_2O_4.$$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 2325. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 13, 2277; Ann. Chem. 208, 142. Dagegen Schützenberger, Compt. rend. 92, 875.

Das hydroschwefligsaure Natrium (Bernthsen nennt es unterschwefligsaures Natrium) steht in der Mitte zwischen unterschwefligsaurem und pyroschwefligsaurem Natrium:

$Na_2S_2O_3$ . . Unterschwefligsaures Natrium,
$Na_2S_2O_4$ . . Hydroschwefligsaures Natrium,
$Na_2S_2O_5$ . . Pyroschwefligsaures Natrium.

Schwefelsaures Natrium. — Die Schwefelsäure bildet wie die schweflige Säure ein neutrales, saures und pyrosaures Salz.

Neutrales schwefelsaures Natrium, *Natrium sulfuricum.* — Formel Na_2SO_4. — Moleculargewicht = 142. — In 100: $Na_2O = 43{\cdot}66$, $SO_3 = 56{\cdot}34$. — Glaubersalz, *Sal mirabile Glauberi*, *Natrium sulfuricum crystallisatum*, $Na_2SO_3 + 10\,H_2O$. — Moleculargewicht = 322. — In 100: $Na_2O = 19{\cdot}25$, $SO_3 = 24{\cdot}84$, $H_2O = 55{\cdot}91$.

Das schwefelsaure Natrium kommt in bedeutender Menge in dem Wasser einiger Seen Russlands vor (siehe Soda), ferner in vielen Mineralwässern, so in dem Carlsbader und Marienbader Wasser, und es ist ein Bestandtheil vieler Soolen sowie des Meerwassers. Im Steinsalzgebirge und da, wo salzhaltige Wasser verdunsten, finden sich hin und wieder Salze oder Salzmassen, welche schwefelsaures Natrium sind oder enthalten. — In Spanien, in der Nähe von Madrid, wird wasserfreies schwefelsaures Natrium angetroffen (Thénardit); mit Steinsalz kommt oft ein Doppelsalz von schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Calcium vor [Glauberit, $Na_2Ca(SO_4)_2$]; auch wasserhaltige Doppelsalze von schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Magnesium [Blödit, Löweit; ersterer: $Na_2Mg(SO_4)_2 + 4\,H_2O$]. — Wo das Salz durch Wechselzersetzung entstehen kann, wittert es bisweilen aus. — Sehr bedeutende Lager von wasserhaltigem Salze, von Glaubersalz, hat man vor einiger Zeit in Spanien aufgefunden, z. B. im Ebrothale bei Alcanadra und Andosilla, wo man die Lager ausbeutet. Es findet sich hier in sehr verschiedener Mächtigkeit zwischen Schichten von fettem Thon und Gyps, ist vollkommen glasig, verwittert aber bald an der Luft.

Grosse Mengen von Glaubersalz lassen sich aus dem Pfannensteine und aus der Mutterlauge vieler Salinen (S. 310 u. 311), sowie aus der Mutterlauge des Meerwassers erhalten (Seite 316), also als Nebenproduct bei der Gewinnung des Kochsalzes. Der Pfannenstein derjenigen Soolen, welche neben schwefelsaurem Calcium noch andere Schwefelsäuresalze enthalten, ist im Wesentlichen ein Gemenge von Kochsalz und dem wasserfreien Doppelsalze aus schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Calcium. Er wird mit Wasser ausgelaugt; dadurch wird das Doppelsalz zerlegt, es entsteht wasserhaltiges schwefelsaures Calcium (Gyps), welches ungelöst bleibt, und schwefelsaures Natrium geht in Lösung. Die nicht gesättigten Lösungen werden auf neuen Pfannenstein, die gesättigten in grosse Behälter gegossen, in denen im Winter Glaubersalz auskrystallisirt. Die zurückbleibende Lauge gibt beim Eindampfen Kochsalz, wiederum Pfannenstein und Mutterlauge. Dieser Pfannenstein wird mit dem Pfannensteine der Soole, diese Mutterlauge mit der Mutterlauge der Soole verarbeitet.

Aus der Mutterlauge der Salinen, welche Soolen der fraglichen Art verarbeiten, krystallisirt in sehr niederer Temperatur, bei Frostkälte während

des Winters, ebenfalls Glaubersalz aus (Seite 312), das theils in derselben schon vorhanden ist, theils durch wechselseitige Zersetzung des vorkommenden schwefelsauren Magnesiums und des Kochsalzes erst entsteht. Löst man nämlich schwefelsaures Magnesium und Kochsalz gemeinschaftlich in Wasser, so krystallisirt aus der Lösung bei Winterkälte Glaubersalz und es bleibt Chlormagnesium in der Lauge zurück ($MgSO_4 + 2 NaCl = MgCl_2 + Na_2SO_4$). Wenn Kochsalz im Ueberschusse vorhanden ist, kann aus der Mutterlauge des Meerwassers selbst bei weniger niederer Temperatur Glaubersalz erhalten werden. In ähnlicher Weise wird auch aus dem Stassfurter Kieserit, $MgSO_4, H_2O$, der bei der Behandlung der Abraumsalze mit Wasser zurückbleibt, Glaubersalz gewonnen (vergl. bei schwefelsaurem Magnesium).

Ist aus einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium durch kohlensaures Natrium *Magnesia alba* gefällt worden, so enthält die Flüssigkeit schwefelsaures Natrium, das nach dem Eindampfen bei hinreichendem Erkalten als Glaubersalz krystallisirt. — Aus einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) und Kochsalz krystallisirt bei Winterkälte Glaubersalz, indem Eisenchlorür in der Flüssigkeit bleibt ($FeSO_4 + 2 NaCl = Na_2SO_4 + FeCl_2$); ebenso aus einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Ammonium und Kochsalz, wobei Salmiak in Lösung bleibt [$(NH_4)_2SO_4 + 2 NaCl = Na_2SO_4 + 2 NH_4Cl$].

Das gewonnene rohe Glaubersalz wird in Wasser von 33° C. gelöst und schiesst dann aus dieser Lösung beim Erkalten in grossen reineren Krystallen („raffinirtes“ Glaubersalz) an.

Aus wasserfreiem schwefelsaurem Natrium, das bei manchen Processen als Nebenproduct fällt, so z. B. bei der Darstellung von Salpetersäure aus Chilesalpeter, bei der Sublimation eines Gemisches von schwefelsaurem Ammonium und Kochsalz, und das für technische Zwecke vielfach bereitet wird, entweder durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure oder auf andere Weise (siehe Soda), lässt sich begreiflich ebenfalls Glaubersalz erhalten. Man löst das wasserfreie Salz in Wasser von etwa 30° C. und setzt die Lösung einer hinreichend niederen Temperatur aus. Wie man, im Gegentheil, aus einer Lösung von Glaubersalz wasserfreies schwefelsaures Natrium gewinnen kann, ergibt sich aus dem sogleich zu besprechenden Verhalten seiner Lösung beim Eindampfen.

Die Krystalle des Glaubersalzes sind grosse, farblose, oft gestreifte, monokline Säulen, Fig. 64 und 65, und schmecken kühlend, bitter. Sie

Fig. 64.

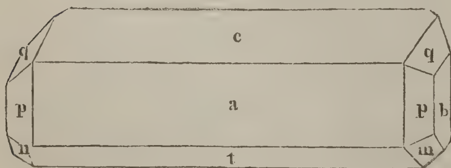
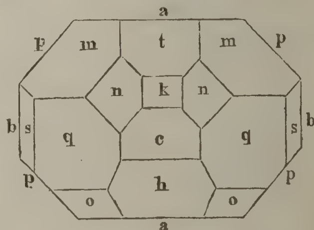


Fig. 65.



verwittern in trockner Luft, schmelzen bei wenig erhöhter Temperatur (33° C.) in dem Krystallwasser und haben ein specifisches Gewicht von 1·481.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei folgenden Temperaturen:

	Von Na_2SO_4	Von $Na_2SO_4 + 10 H_2O$
0°	5·02	12·17
11·67	10·12	26·38
16·30	11·74	31·33
17·91	16·73	48·28
25·05	28·11	99·48
28·76	37·35	161·53
30·75	43·05	215·77
31·84	47·37	270·22
32·73	50·65	322·12
33·88	50·04	312·11
40·15	48·78	291·44
45·04	47·81	276·91
50·40	46·82	262·35
59·79	45·42	—
70·61	44·35	—
84·42	42·96	—
103·17	42·65	—

Die gesättigte Lösung siedet bei 103·5° nach Mulder, bei 100·8° nach Gerlach. Der Gefrierpunkt wird nach Rüdorff für je 1 g Na_2SO_4 in 100 ccm Wasser um 0·297° erniedrigt. Das specifische Gewicht der Lösung des Salzes ist nach Gerlach[1]) bei 15°:

Procent	Specifisches Gewicht bei dem Procentgehalte an Na_2SO_4	Specifisches Gewicht bei dem Procentgehalte an $Na_2SO_4 + 10 H_2O$	Procent	Specifisches Gewicht bei dem Procentgehalte an $Na_2SO_4 + 10 H_2O$
1	1·0091	1·004	12	1·047
2	1·0182	1·008	13	1·052
3	1·0274	1·013	14	1·056
4	1·0365	1·016	15	1·060
5	1·0457	1·020	16	1·064
6	1·0550	1·024	17	1·069
7	1·0644	1·028	18	1·073
8	1·0737	1·032	19	1·077
9	1·0832	1·036	20	1·082
10	1·0927	1·040	21	1·086
11	1·1025	1·044	22	1·090
			23	1·094
			24	1·098
			25	1·103
			26	1·107
			27	1·111
			28	1·116
			29	1·120
			30	1·125

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 8, 287.

Der obigen Tabelle zufolge zeigt das Natriumsulfat über 33° C. eine verminderte Löslichkeit, was davon herrührt, dass dann nicht mehr Glaubersalz, das ist das Salz mit 10 Mol. Wasser, sondern wasserfreies (oder wasserarmes) schwefelsaures Natrium in Lösung sich befindet. Streng genommen muss dann das Krystallwasser des aufgelösten Salzes dem Lösungswasser zugerechnet werden.

Erhält man eine gesättigte Lösung von Glaubersalz bei einer Temperatur von 33° bis 40° C., so scheidet sich wasserfreies schwefelsaures Natrium in (2- und 2gliedrigen) Octaëdern mit rhombischer Basis aus. Die Krystalle sind isomorph mit dem übermangansauren Baryum und haben das specifische Gewicht 2·624 (Mitscherlich). Aus dem im Krystallwasser geschmolzenen Glaubersalze setzt sich bei stärkerem Erhitzen ebenfalls wasserfreies Salz ab, und dies wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Glaubersalz einkocht; es kann dann ausgekrückt, ausgesoggt werden. Dies ist das übliche, bequeme Verfahren, wasserfreies Salz aus der Lösung für technische Zwecke zu gewinnen. Nach J. Thomsen [1]) ist das auf diese Weise erhaltene Salz nicht völlig wasserfrei, sondern enthält noch 1 Mol. H_2O, welches es aber schon bei gelindem Erwärmen verliert. Das wasserfreie Salz erhitzt sich, mit Wasser zusammengebracht, sehr stark [Coppet [2]), Berthelot [3])].

Die oben angeführte, in 100 Thln. Wasser bei 32·73° oder nahezu 33° C. lösliche Menge Glaubersalz, nämlich 322·12 Thle., entspricht 50·65 Thln. wasserfreiem schwefelsaurem Natrium. Da nun eine bei 50° C. bereitete Lösung, nach Gay-Lussac, nur 47 Thle., eine bei 103° C. dargestellte Lösung nur 42·65 Thle. wasserfreies schwefelsaures Natrium enthält, so zeigt sich hiernach eine abnehmende Löslichkeit in höherer Temperatur auch für das wasserfreie Salz. Möglich aber, dass die Lösung über 33° C. hinaus, bis zu einer bestimmten Temperatur, nicht wasserfreies Salz enthält, sondern ein Salz, dessen Wassergehalt geringer ist, als der des Glaubersalzes.

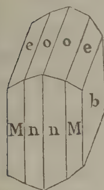
Wenn eine warm gesättigte Lösung von Glaubersalz in einem bedeckten Gefässe, so dass der Staub der Luft nicht hinzutreten kann, erkaltet, so bleibt sie bei gewöhnlicher Temperatur übersättigt, wie wir dies schon 1. Abth., S. 177 gesehen haben. Bringt man einen Krystall des Salzes hinein oder berührt man sie mit einem spitzen Glasstabe oder irgend einem scharfen eckigen Körper, so krystallisirt der Ueberschuss des Salzes aus. Vermischt man die Lösung mit Alkohol, so entsteht dadurch eine reichliche Krystallisation eines Salzes, das nicht 10, sondern nur 7 Mol. Wasser enthält. Löwel [4]) löst 22 Thle. Glaubersalz in 10 Thln. heissem Wasser, verschliesst den noch heissen Kolben, der die Lösung enthält, mit einem doppelt durchbohrten Korke, durch welchen zwei abwärts gebogene Glasröhren gesteckt sind, lässt erkalten und überschüttet die Lösung durch Einsaugen mit ihrem doppelten Volum vorher auf 40° C. erwärmtem Weingeist von 0·835 specifischem Gewichte. Schon beim Erkalten der wässerigen Lösung bilden sich Krystalle des Salzes mit 7 Mol. H_2O, die in dem Maasse, wie die Flüssigkeiten sich vermischen, zunehmen. Die Krystalle sind durchsichtige (rhombische oder tetragonale), vierseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Säulen (Fig. 66), die sich durch Pressen von an-

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2042. — [2]) Compt. rend. **79**, 167. — [3]) Compt. rend. **78**, 1722. — [4]) Ann. chim. phys. [3] **33**, 334.

hängendem Weingeist befreien lassen. An der Luft werden sie trübe, nach Ziz [1]) gehen sie bei Berührung mit einem Glasstabe unter Erwärmung in wasserfreies Sulfat und Glaubersalz über.

Fig. 66.



Sie entstehen auch zuweilen aus der übersättigten Glaubersalzlösung, ohne Zusatz von Alkohol, unterhalb der Temperatur von 12⁰.

Das Glaubersalz wird als abführendes Mittel in der Heilkunde angewandt, besonders in der Thierheilkunde.

Das in den Handel kommende Salz enthält fast stets geringe Mengen von Chloriden (von anhängender Mutterlauge), seine Lösung wird deshalb durch eine Lösung von salpetersaurem Silber getrübt. Es ist für die Verwendung als Arzneimittel in der Regel rein genug, und durch Umkrystallisiren, zweckmässig mit gestörter Krystallisation, lässt sich daraus das reine Salz, das *Natrum sulfuricum purum*, bereiten. Im verwitterten Zustande wird es als *Natrum sulfuricum dilapsum seu siccum* in den Apotheken vorräthig gehalten. Etwaige Verunreinigung des käuflichen Salzes mit Calcium- und Magnesiumsalzen gibt kohlensaures Natrium durch eine Fällung zu erkennen; das Vorkommen von Eisensalz, Kupfersalz (aus den Gefässen) wird durch Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium dargethan; anhängendes saures Salz ertheilt dem Salze saure Reaction, Ammoniumsalz entwickelt auf Zusatz von Natronlauge Ammoniak.

Ausser als Arzneimittel dient das Glaubersalz zur Hervorbringung einer sehr niederen Temperatur, durch die bekannte, in den Laboratorien häufig angewandte Kältemischung. Man übergiesst dazu 16 Thle. des fein gepulverten, oder durch gestörte Krystallisation in kleinen Krystallen erhaltenen Salzes mit 11 Thln. concentrirter Salzsäure (1·16 specifisches Gewicht). Es entsteht wasserfreies Kochsalz und das Krystallwasser des Glaubersalzes verflüssigt sich unter sehr bedeutender Erniedrigung der Temperatur. Um Eis mittelst dieses Gemisches zu erzeugen, macht man dasselbe in einem hohlen Cylinder aus dünnem Metallblech, der in einem etwas weiteren Cylinder steht. Der Zwischenraum zwischen beiden Cylindern ist mit Wasser gefüllt und in den Mischungscylinder wird ebenfalls ein mit Wasser gefüllter engerer Metallcylinder gestellt. Nach mehrmaliger Erneuerung des Gemisches findet man in dem äusseren und dem inneren Cylinder Eis. Das Metall zu den Cylindern, wenigstens zu denen, welche mit dem Gemische in Berührung kommen, darf begreiflich nicht von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure angegriffen werden, ist am besten versilbertes Kupfer. Der äussere Cylinder wird zum Schutze gegen Zuführung von Wärme mit einem Ueberzuge aus dichtem wollenem Zeuge versehen.

Weit mehr als das Glaubersalz, das wasserhaltige, krystallisirte schwefelsaure Natrium, wird das wasserfreie Salz verwendet. Man benutzt es bei der Glasfabrikation, indem es, mit Kieselsäure und Kohle geschmolzen, kieselsaures Natrium gibt (siehe Glas), und höchst bedeutende Mengen dienen zur Fabrikation von kohlensaurem Natrium (siehe Soda). Aus einer Lösung von Glaubersalz erhält man das wasserfreie Salz durch Einkochen und Aussoggen (S. 330). Es kann dazu das auf oben an-

[1]) Schw. J. **15**, 366.

gegebene Weisen gewonnene Glaubersalz verwandt werden, aber man stellt für diesen Zweck auch noch auf andere Weise schwefelsaures Natrium dar. Bei der Sodafabrikation ist die passendste Gelegenheit, den Gegenstand näher zu besprechen.

Rhomboëdrische Krystalle eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Natrium: $3 K_2SO_4 + Na_2SO_4$, werden bei der Verarbeitung des Kelps gewonnen. Man hielt sie früher für schwefelsaures Kalium (Penny). — Aus einer Lösung von schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Kalium, worin ein grosser Ueberschuss des letzteren Salzes vorhanden ist, schiessen Krystalle von der Form des schwefelsauren Kaliums an, welche neben diesem Salze auch schwefelsaures Natrium enthalten (H. Rose).

Saures oder zweifach schwefelsaures Natrium, $NaHSO_4$, wird erhalten durch Uebergiessen von 1 Mol. trocknem schwefelsaurem Natrium mit 1 Mol. Schwefelsäurehydrat (oder der entsprechenden Menge englischer Schwefelsäure) und Erhitzen, bis die Masse, welche unter starkem Aufschäumen Wasser ausgibt, beim Braunglühen ruhig fliesst (Berzelius). Löst man die Masse in 2 Thln. heissem Wasser, oder Glaubersalz in verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich beim Verdunsten bei 50° Krystalle des Salzes in langen, vierseitigen Säulen mit schiefer Endfläche, Fig. 67. Die Krystalle sind glänzend, triklin, schmelzen bei 315° und haben ein specifisches Gewicht von 1·8. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt nach Kraut ein Theil in Schwefelsäure und neutrales Salz, ein anderer in pyroschwefelsaures Salz und Wasser. Durch Wasser wird dem Salze Schwefelsäure entzogen, indem neutrales Salz zurückbleibt, durch Weingeist ebenfalls. Mitscherlich und H. Rose[1]) erhielten ein wasserhaltiges Salz, $NaHSO_4 + H_2O$, in grossen monoklinen Krystallen[2]), Fig. 68 u. 69.

Fig. 67.

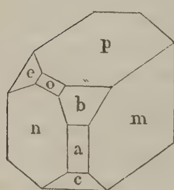


Fig. 68.

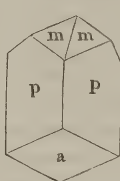
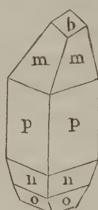


Fig. 69.



Dreiviertel gesättigtes schwefelsaures Natrium, $Na_3H(SO_4)_2 + H_2O$. Gibt man zu 1 Mol. schwefelsaurem Natrium nur halb so viel Schwefelsäure, als zur Verwandlung in zweifach saures Salz erforderlich ist, also 1/2 Mol., so schiesst beim Verdampfen der Lösung dies Salz in schönen Krystallen, schiefen rhombischen Prismen an (Mitscherlich), und H. Rose erhielt dies Salz aus einer Auflösung des zweifach sauren Salzes. Bei einer Bereitung zeigte es sich in kleineren Krystallen mit etwas anderem Wassergehalte. Nach Mitscherlich entstehen bisweilen Krystalle von der Formel $Na_3H(SO_4)_2$.

Wird das Salz $Na_3H(SO_4)_2 + H_2O$ in Wasser gelöst, so gibt diese Lösung nun neutrales schwefelsaures Natrium, zum Theil mit eigenthümlichem Wassergehalte, so namentlich mit 3 und 2 1/2 Mol. Wasser (H. Rose[3]).

[1]) Pogg. Ann. 82, 545; Ann. Chem. Pharm. 80, 233. — [2]) Marignac, Ann. Min. [5] 12, 48. — [3]) Pogg. Ann. 82, 545; Ann. Chem. Pharm. 80, 233.

Viertelgesättigtes (übersaures) schwefelsaures Natrium, $NaH_3(SO_4)_2$. Dieses dem Kaliumsalze ganz ähnliche Salz krystallisirt beim Erkalten einer Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Natrium in nicht ganz 7 Thln. Schwefelsäure (Schultz).

Pyroschwefelsaures Natrium, NaS_2O_7. Entsteht beim Glühen des sauren Natriumsulfats und bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Kochsalz neben Pyrosulfurylchlorid (1 Abth., S. 739). Es scheidet sich auch aus einer Lösung von Natriumsulfat in warmer, concentrirter Schwefelsäure aus und ist nach Dietzenbacher[1]) im rauchenden Vitriolöl des Handels enthalten. Bei lebhaftem Rothglühen zerfällt es in neutrales Salz und Schwefelsäureanhydrid.

Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit, Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Das Salz kann im Allgemeinen wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt werden, aber da es häufiger als dies in Anwendung kommt, so sind zur bequemen und wohlfeilen Bereitung grösserer Mengen desselben noch verschiedene specielle Vorschriften gegeben worden.

Walchner[2]) empfiehlt das folgende Verfahren. Man erhitzt ein Gemenge aus 3 Thln. vollkommen trocknem kohlensaurem Natrium und 1 Thl. fein gepulvertem Schwefel in einer Porcellanschale allmälig bis zum Schmelzpunkte des Schwefels, und rührt die zusammenbackende Masse öfters um, damit sie mit der Luft in allseitige Berührung kommt. Das Schwefelnatrium des anfangs entstehenden Hepars verwandelt sich dabei, durch Aufnahme von Sauerstoff, unter gelindem Erglühen, nach und nach in schwefligsaures Natrium. Man löst dann die Masse in wenig Wasser, filtrirt und kocht das Filtrat mit Schwefel, zur Verwandlung des Schwefligsäuresalzes in Unterschwefligsäuresalz ($Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$). Die concentrirte, fast farblose Lauge liefert reine und schöne Krystalle des Salzes.

Es brauchte wohl kaum gesagt zu werden, dass auch eine auf andere Weise bereitete Lösung von schwefligsaurem Natrium durch Kochen mit Schwefel in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium umgewandelt werden kann.

Nach Liebig übersättigt man eine Lösung von kohlensaurem Natrium mit schwefliger Säure, neutralisirt dieselbe dann mit kohlensaurem Natrium, setzt hierauf von einer mit Schwefel gesättigten Aetznatronlauge bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, filtrirt und bringt die Flüssigkeit zur Krystallisation. Besser ist es wohl, umgekehrt zu verfahren, die erstere Flüssigkeit der letzteren zuzugeben. Das Unterschwefligsäuresalz entsteht hier durch Wechselzersetzung aus dem schwefligsauren Natrium und dem Schwefelnatrium, und ein Theil ist in der Schwefelleberlösung schon enthalten (siehe unterschweflige Säure).

Anthon[3]) bereitet Schwefelnatrium durch Glühen von schwefelsaurem Natrium mit überschüssiger Kohle, bei einer Temperatur, wobei die Masse nicht schmilzt, setzt nach dem Erkalten die kohlige, gepulverte und etwas angefeuchtete Masse der Einwirkung von Schwefligsäuregas aus, so lange, bis Schwefelwasserstoffgas nur noch in geringer Menge entweicht, zieht sie dann mit warmem Wasser aus und lässt krystallisiren. — Oder man löst, nach Stromeyer, das durch Schmelzen von schwefelsaurem Natrium

[1]) Compt. rend. 61, 126. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 46, 235. — [3]) Pharm. Centr. 1846, 418.

mit etwa $^1/_3$ Kohle erhaltene Schwefelnatrium in Wasser und leitet durch die Lösung Schwefligsäuregas bis zur vollständigen Umwandlung des Schwefelnatriums in unterschwefligsaures Natrium ($2 Na_2S + 3 SO_2 = 2 Na_2S_2O_3 + S$). — Oder man leitet in die Lösung einer durch Schmelzen von kohlensaurem Natrium mit Schwefel dargestellten Natronschwefelleber Schwefligsäuregas.

In England röstet man, nach Fleck [1]), ein Gemenge von trocknem kohlensaurem Natrium (Soda) mit Schwefel, trägt das Röstproduct in eine kochende Lösung von Schwefel in Natronlauge, bis dieselbe entfärbt ist, lässt absetzen, verdampft in eisernen Pfannen, soggt das sich ausscheidende wasserfreie schwefelsaure Natrium aus und lässt die klare Lauge in hölzernen Bottichen krystallisiren. Die gelbliche Mutterlauge wird der Natronlauge zugegeben, welche zum Auflösen des Schwefels dient. Das Verfahren ist, wie man sieht, eine Vereinigung des Verfahrens von Walchner und Liebig.

Ein sehr geeignetes Material zur fabrikmässigen Darstellung des Salzes ist der Sodarückstand (s. Sodafabrikation). Er enthält Schwefelcalcium, durch dessen Oxydation an der Luft unterschwefligsaures Calcium entsteht, das durch Wasser ausgezogen werden kann und durch Zusatz von Glaubersalz in unterschwefligsaures Natrium übergeführt wird [Townsend und Walker [2]), Schaffner [3])]. Auch kann man den Auszug der Sodarückstände mit Schwefligsäuregas, das man durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkiesen erzeugt, behandeln, um das gelöste Calciumpolysulfid in unterschwefligsaures Calcium überzuführen, und dann wie vorhin verfahren (Kopp [4]). Das Nähere darüber wird bei der Sodafabrikation angegeben werden.

Die, wie oben angegeben, 5 Mol. Wasser enthaltenden grossen Krystalle des unterschwefligsauren Natriums sind monoklin (Rammelsberg, Senarmont), haben ein specifisches Gewicht von 1·672 nach Buignet, 1·734 nach Schiff, 1·736 nach Kopp bei 10° (nach dem Schmelzen und Wiedererstarren) und schmecken kühlend und hinterher bitter. Sie bleiben an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, verwittern bei etwa 33° (Pape) und schmelzen gegen 45° nach Kopp, 48° nach Kremers, 50° nach Mulder. Das geschmolzene Salz zeigt sehr schön das Phänomen des Ueberschmelzens. Längere Zeit neben Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt verlieren sie fast alles Krystallwasser, den Rest bei 100°. Nach Pape wird das Salz bei 215° wasserfrei und zersetzt sich bei 220 bis 225°, indem unter Entweichen von Schwefeldampf ein Gemisch von Fünffach-Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natrium entsteht. In Wasser ist das unterschwefligsaure Natrium leicht löslich, unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen nach Mulder [5]) bei:

16° . . .	65 Thle.	35° . . .	89 Thle.
20 . . .	69 „	40 . . .	98 „
25 . . .	75 „	45 . . .	109 „
30 . . .	82 „	47 . . .	114 „

[1]) Dingl. pol. J. **166**, 365. — [2]) Pol. Centr. 1861, 1514; Wagn. Jahresber. 1861, 172. Ein ähnliches Verfahren wurde zur Verarbeitung des Schwefelcalciums der Gasanstalten (für den sogenannten Gaskalk) schon von Graham empfohlen. — [3]) Wagn. Jahresber. 1869, 193. — [4]) Dingl. pol. J. **140**, 383; Wagn. Jahresber. 1858, 92; Monit. scient. f. 1866, 656. — [5]) Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864, 84.

Nach Kremers[1]) dagegen bei:

0^0 . . .	47·6 Thle.	40^0 . . .	104·2 Thle.
20 . . .	69·5 „	60 . . .	192·3 „

Das specifische Gewicht der Lösungen des krystallisirten Salzes beträgt bei 19^0 in Procenten[2]):

Procent	Specifisches Gewicht
5	1·026
10	1·053
15	1·081
20	1·109
25	1·138
30	1·168
35	1·199
40	1·230
45	1·262
50	1·295.

Nach Edison[3]) ist das unterschwefligsaure Natrium auch in beträchtlicher Menge in Terpentinöl löslich.

Das Salz erleidet mannichfache und wichtige Verwendungen. Wegen seiner Eigenschaft, durch Chlor zersetzt zu werden, benutzt man es, um gebleichten Stoffen, z. B. der Papiermasse, den letzten Rückhalt an Chlor zu entziehen (Antichlor). Es kommt hierfür oft unrein, schwefligsaures Natrium und Gyps von der Bereitung enthaltend, in den Handel. — In der Färberei wird es als Beize gebraucht. — Wegen seiner Auflösungsfähigkeit für Jodsilber dient es in der Photographie zur Entfernung des Jodsilbers von den Bildern. — Wie das Jodsilber wird auch das Chlorsilber von einer Lösung des Salzes aufgenommen; eine solche Lösung lässt sich zum Versilbern von Kupfer und Messing, mit oder ohne galvanischen Strom, verwenden. — Auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in einer Lösung des Salzes gründet sich auch die Anwendung des Salzes zum Ausziehen des Chlorsilbers aus Silbererzen, welche unter Zusatz von Kochsalz geröstet sind. — Seine Eigenschaft, durch Jod zu tetrathionsaurem Natrium zu werden, unter gleichzeitiger Bildung von Jodnatrium ($2 Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2 NaJ$), befähigt es zur Bestimmung des freien Jods mittelst einer titrirten Lösung, und indirect zur Bestimmung vieler anderen Stoffe, durch welche Jod aus Jodiden frei gemacht wird.

Unterschwefelsaures Natrium, $Na_2S_2O_6 + 2 H_2O$. — Das Salz wird entsprechend dem Kaliumsalze dargestellt. Es bildet grosse, wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems von grossem Glanze und grosser Beständigkeit. Das specifische Gewicht derselben ist 2·189 (Topsoë). Sie lösen sich in 2·1 Thln. Wasser von 16^0, in 1·1 Thl. siedendem, nicht in Weingeist. Aus einer mit schwefliger Säure versetzten Lösung krystallisiren in der Kälte grosse, farblose Prismen von der Zusammensetzung $Na_2S_2O_6 + 6 H_2O$, welche schon bei Mittelwärme 4 Mol. Wasser verlieren (Kraut[4]).

---

[1]) Pogg. Ann. **99**, 50. — [2]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **113**, 187. — [3]) Am. Chemist. **7**, 127. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 97.

Trithionsaures Natrium. — Dies Salz lässt sich nicht so leicht darstellen als das entsprechende Kaliumsalz. Kessler[1]) versuchte dasselbe vergebens durch Wechselzersetzung zwischen trithionsaurem Kalium und saurem weinsaurem Natrium darzustellen; Rathke[2]) erhielt es jedoch in dieser Weise neben Schwefel und schwefelsaurem Natrium als weisses Pulver. Nach Spring bildet es sich, wie schon 1. Abth., S. 754 angegeben, durch Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium und beim Kochen einer Lösung des Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Quecksilber und unterschwefligsaurem Natrium, $HgNa_2(S_2O_3)_2$.

Tetrathionsaures Natrium, $Na_2S_4O_6$. — Das Salz wird wie das Kaliumsalz erhalten; es bedarf, um aus der wässerigen Lösung gefällt zu werden, einer weit grösseren Menge Alkohols. Es schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser, unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure (Kessler[3]).

Selenigsaures Natrium. — Das neutrale Salz, Na_2SeO_3, krystallisirt wasserfrei beim Verdampfen der wässerigen Lösung bei 60° in anscheinend tetragonalen Säulen, mit $5H_2O$ aus der syrupdicken Lösung in kleinen Nadeln oder grossen, vierseitigen Säulen (Nilson[4]). Das einfach saure Salz, $NaHSeO_3$, schiesst beim langsamen Erkalten der syrupdicken Lösung in luftbeständigen Säulen an, das vierfach saure Salz, $NaH_3(SeO_3)_2$, bildet sich beim Auflösen des vorhergehenden Salzes in wässeriger seleniger Säure und Verdunsten und bildet grosse, luftbeständige Säulen. Sacc[5]) beschreibt noch ein Salz, das ungefähr der Zusammensetzung $Na_4Se_3O_8$ ($3Na_2O$, $3SeO_2$) entspricht.

Selensaures Natrium, Na_2SeO_4. — Hinsichtlich der Bereitung des Salzes kann ganz auf das entsprechende Kaliumsalz verwiesen werden. Es gleicht völlig dem schwefelsauren Natrium. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich über 40° wasserfreie Krystalle aus und bei gewöhnlicher Temperatur schiesst es in Krstallen mit 10 Mol. Wasser an, welche dem Glaubersalz entsprechen und sich wie dies bei 33° am leichtesten in Wasser lösen (Mitscherlich, v. Hauer[6]). Sie gehören dem monoklinen Systeme an und haben ein specifisches Gewicht von 1·584 (Topsoë).

Salpetersaures Natrium, Natriumnitrat. — Formel: $NaNO_3$. — Moleculargewicht = 85. — In 100: Na_2O = 36·48, N_2O_5 = 63·52.

Das Salz krystallisirt in stumpfen, Würfeln ähnlichen Rhomboëdern [von 106° 30′, Brooke[7]), Rammelsberg[8])] und wird deshalb auch kubischer Salpeter genannt. Es ist isomorph mit Kalkspath, so dass Kalkspathrhomboëder in einer Lösung des salpetersauren Natriums weiterwachsen [Senarmont[9]), L. Meyer[10])]. In Wasser ist es leicht und unter starker

---

[1]) Pogg. Ann. 84, 253. — [2]) J. pr. Chem. 95, 13. — [3]) a. a. O. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 21, 253. — [5]) Ann. chim. phys. [3] 21, 119. — [6]) Pogg. Ann. 17, 138; J. pr. Chem. 80, 316. — [7]) Ann. Phil. 21, 452. — [8]) Handbuch der krystallogr. Chemie 115. — [9]) Compt. rend. 38, 105. — [10]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 4, 53.

Erniedrigung der Temperatur löslich, bei gewöhnlicher Temperatur in etwas mehr als dem gleichen Volum. Es zeigt an der Luft Neigung feucht zu werden. Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser bei:

— 6°	68·80 Thle.	+ 60°	122 Thle.
0	72·9 "	70	134 "
+ 10	80·8 "	80	148 "
20	87·5 "	90	162 "
30	94·9 "	100	180 "
40	102 "	110	200 "
50	112 "		

Die gesättigte Lösung siedet bei 119·7° nach Nordenskjöld und enthält auf 100 Thle. Wasser 216·4 Thle. Salz (Mulder). Ditte[1]) fand etwas andere Zahlen für die Löslichkeit. Nach ihm lösen 100 Thle. Wasser bei:

0°	66·69 Thle.	21°	85·73 Thle.
2	70·97 "	29	92·93 "
10	76·31 "	51	113·63 "
15	80·60 "	68	125·07 "

Von 0° bis — 15·7° ist nach Ditte die Löslichkeit constant und bei letzterer Temperatur erstarrt das Ganze zu einer einheitlichen Masse. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $NaNO_3 + 7 H_2O$. Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Schiff[2]) bei 20·2°, wenn der Gehalt beträgt:

5 Proc.	1·033	30 Proc.	1·224
10 "	1·068	35 "	1·268
15 "	1·103	40 "	1·315
20 "	1·142	45 "	1·366
25 "	1·182	50 "	1·418.

75 Thle. des Salzes erniedrigen beim Vermischen mit 100 Thln. Wasser von 13·2° die Temperatur um 18·5°; 50 Thle. des Salzes mit 100 Thln. Schnee von — 1° vermischt geben eine Abkühlung bis auf — 17·5°, dem Gefrierpunkte der gesättigten Lösung (nach Rüdorff[3]). — 100 Thle. Weingeist von 61·4 Gewichtsproc. lösen bei 26° 21·2 Thle. Natriumnitrat (Pohl[4]). Die bei 15° gesättigte Lösung in Weingeist von

10 Gewichtsproc.	enthält	65·3	Thle. $NaNO_3$
20 "	"	48·8	" "
30 "	"	35·5	" "
40 "	"	25·8	" "
60 "	"	11·4	" "
80 "	"	2·8	" "

(Wittstein[5]).

Das Natriumnitrat hat ein specifisches Gewicht von 2·26 bei 0° (Quincke) und schmilzt bei 310·5° nach Persoz, bei 313° nach Schaffgotsch, wobei das specifische Gewicht bis auf 1·878 sinkt.

---

[1]) Compt. rend. **80**, 1164; auch Maumené, das. **58**, 81; **81**, 107. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 75. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **2**, 68; Pogg. Ann. **122**, 337. — [4]) Wien. Akad. Ber. **6**, 600. — [5]) Viertelj. Zeitschr. Pharm. **12**, 109.

Man erhält das Salz durch Neutralisiren von Salpetersäure mit kohlensaurem Natrium, Verdampfen der Lösung u. s. w.

Ein ausgedehntes Lager des Salzes findet sich in der peruanischen Provinz Taragala, an der Grenze von Chile, in einer Wüste, wo weder Pflanzen noch Wasser angetroffen werden und erstaunliche Dürre herrscht, indem nur in Jahren einmal leichte Regenschauer fallen. Vom Hafen Iquique aufwärts gehend, kommt man auf die 3000 Fuss über dem Meere liegende Ebene Tamarugal; da wo die Ebene in die Küstengebirge übergeht, lagert das Salz 7 bis 8 Fuss mächtig. Auch in Gebirgshöhlen kommt es vor, an Stellen, welche eingetrockneten Teichen gleichen; sie sind 2 bis 3 Fuss dick mit Salz bedeckt. Das Salz ist zum Theil sehr rein, zum Theil gemengt mit anderen Salzen und erdigen Substanzen; es enthält 20 bis 85 Proc. salpetersaures Natrium. Die fremden Salze sind Kochsalz, schwefelsaures Natrium und Jodnatrium. Es wird in etwa 100 Werkstätten gereinigt, welche am Alt- und Neu-La Noria liegen und für welche die Steinkohlen aus England eingeführt werden; das gereinigte Salz wird aus dem Hafen Iquique ausgeführt und geht im Handel unter dem Namen Chilesalpeter (oder Chilisalpeter). Hochstetter fand in einem solchen 94·3 Proc. salpetersaures Natrium.

Wegen der Leichtlöslichkeit des salpetersauren Natriums ist aus dem Chilesalpeter ein reines, von Chloriden freies Salz durch Umkrystallisiren nicht leicht zu erhalten. Es ist am zweckmässigsten, das rohe Salz zuvor nach dem Verfahren von Grote von Chlor zu befreien, nämlich durch Besprengen mit Salpetersäure und Erhitzen (S. 148).

Der Chilesalpeter erleidet ausgedehnte Anwendung als kräftiges Düngungsmittel, zur Bereitung von Salpetersäure und zur Fabrikation von Kaliumsalpeter (S. 140). Das reine salpetersaure Natrium wird als Medicament benutzt. Zur Fabrikation von Schiesspulver kann das Salz nicht dienen, weil es in feuchter Luft feucht wird und mit brennbaren Körpern weit langsamer abbrennende Gemische gibt. Das chemische Verhalten ist übrigens im Wesentlichen das des salpetersauren Kaliums. Mit Braunstein geglüht, gibt es Natron (S. 289).

Aus einer Lösung von salpetersaurem Natrium, zu welcher man etwas salpetersaures Silber gegeben hat, schiessen Rhomboëder an, welche beide Salze enthalten, was die Isomorphie derselben beweist (H. Rose[1]).

Salpetrigsaures Natrium, Natriumnitrit. — Formel: $NaNO_2$. — Moleculargewicht = 69. — In 100: $Na_2O = 44·93$, $N_2O_3 = 55·07$.

Das Salz krystallisirt in mikroskopischen, schiefen, vierseitigen Prismen. Es ist luftbeständig, reagirt alkalisch, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Weingeist. Es wird am zweckmässigsten aus salpetrigsaurem Silber oder salpetrigsaurem Baryum, durch Wechselzersetzung dieser mit Chlornatrium oder schwefelsaurem Natrium dargestellt (siehe das Kaliumsalz).

Salpetersaures Natrium wird beim Erhitzen leichter in salpetrigsaures Natrium umgewandelt, als salpetersaures Kalium, aber es entsteht auch mehr freies Natron. Um aus der Schmelze das Salpetrigsäure-Salz zu erhalten, verfährt man wie bei dem Kaliumsalze angegeben. Die wein-

---

[1]) Pogg. Ann. 102, 439.

geistige Flüssigkeit trennt sich nicht in zwei Schichten und es bleibt in dem wässerigen Weingeiste neben dem Salpetrigsäure-Salze auch noch etwas essigsaures und salpetrigsaures Natrium gelöst. Man dampft daher die weingeistige Lösung zur Trockne und setzt die Salzmasse der Luft aus, wobei das salpetrigsaure Natrium zerfliesst, so dass es abgegossen werden kann. Ueber Schwefelsäure gebracht, gibt die Lauge krystallinisches Salz.

Orthophosphorsaures Natrium. Natriumorthophosphat. Gemäss der dreibasischen Natur der Orthophosphorsäure sind drei Salze desselben, ein neutrales, saures und zweifach saures, bekannt.

Neutrales Natriumorthophosphat. — Formel: $Na_3PO_4 + 12 H_2O$. — Moleculargewicht = 380. — In 100: $Na_2O = 24{\cdot}48$, $P_2O_5 = 18{\cdot}68$, $H_2O = 56{\cdot}84$.

Dies Salz wird wasserfrei erhalten, wenn man 1 Mol. des einfach sauren Salzes mit 1 Mol. Natriumhydroxyd erhitzt, desgleichen wenn man 2 Mol. einfach saures Salz oder 1 Mol. pyrophosphorsaures Natrium mit 1 Mol. Natriumcarbonat glüht.

Wird eine Lösung des einfach sauren phosphorsauren Natriums mit einem Ueberschusse von Natronlauge erhitzt und verdampft, so erhält man das wasserhaltige Salz (mit $12 H_2O$) in dünnen, sechsseitigen Säulen mit flachen Enden. Diese Krystalle sind an der Luft unveränderlich, aber die Lösung derselben absorbirt äusserst schnell Kohlensäure, und selbst die schwächsten Säuren entziehen dem Salze ein Drittheil des Alkalis. Die Krystalle lösen sich in 2 Thln. Wasser von 15° C. auf, schmelzen bei 77° C. in ihrem Krystallwasser und entlassen es. Das specifische Gewicht derselben ist 1·618 (Schiff[1]), das des wasserfreien Salzes 2·511 bei 12°, 2·536 bei 17·5° (Clarke). Selbst nach dem Rothglühen ist das zurückbleibende Salz noch dreibasisch, und bringt die Lösung desselben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber den gelben Niederschlag hervor, welchen das einfach saure phosphorsaure Natrium erzeugt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist neutral. Ein Salz mit 10 Mol. Wasser entsteht nach Rammelsberg[2]) beim Umkrystallisiren kleiner gelber oder rother Krystalle, welche in dem beim Eindampfen von Aetznatronlauge in Fabriken anschiessenden kohlensauren Natrium enthalten sind. Es bildet farblose durchsichtige Octaëder des tesseralen Systems, welche bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Einfach saures Natriumorthophosphat, gewöhnliches phosphorsaures Natrium, *Natrum phosphoricum*. — Formel: $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$. — Moleculargewicht = 358. — In 100: $Na_2O = 17{\cdot}32$, $P_2O_5 = 19{\cdot}83$, bas. $H_2O = 2{\cdot}51$, Krystallwasser = 60·34.

Das Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, dann noch einen kleinen Ueberschuss von diesem hinzufügt und die Flüssigkeit zur Krystallisation bringt. Sind die Phosphorsäure und das kohlensaure Natrium rein, so resultirt begreiflich das Salz sofort rein. — Das Salz kann aber auch, namentlich in grösseren Mengen, mittelst der unreinen, kalkhaltigen und schwefelsäurehaltigen, aus Knochen bereiteten Phosphorsäure rein

[1]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 88. — [2]) J. pr. Chem. **94**, 237.

erhalten werden, weil beim Neutralisiren dieser der Kalk als phosphorsaures Calcium abgeschieden wird und das schwefelsaure Natrium in die Krystalle des phosphorsauren Natriums nicht eingeht. Man digerirt 8 Thle. weissgebrannte Knochen mit 32 Thln. Wasser und 6 Thln. Schwefelsäure, bis ein gleichförmiger Brei entstanden ist, colirt die Flüssigkeit durch Leinen ab, rührt den Rückstand (Gyps) mit Wasser an und presst ihn. Nachdem man die saure Flüssigkeit (unreine Phosphorsäure) eingedampft und von dem ausgeschiedenen Gypse abermals getrennt hat, verdünnt man sie mit Wasser auf 48 Thle., neutralisirt sie mit kohlensaurem Natrium, einen kleinen Ueberschuss davon zugebend, colirt, verdampft bis zum Krystallisationspunkte und rührt während des Erkaltens, so dass kleine Krystalle entstehen, welche auf bekannte Weise, durch Verdrängen, Decken (siehe Salpeter) ausgewaschen werden, bis das Ablaufende frei oder fast frei von schwefelsaurem Natrium ist. Durch Umkrystallisiren kann das Präparat in grösseren, eventuell reineren Krystallen erhalten werden.

Das einfach saure phosphorsaure Natrium krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen (2- und 1 gliedrig), welche, ohne zu zerfallen, leicht verwittern und bemerkbar alkalisch sind. Es krystallisirt besonders gut aus einer Lösung, der etwas kohlensaures Natrium zugesetzt worden ist. Der Geschmack des Salzes ist kühlend salzig, weniger unangenehm, als der des Glaubersalzes und Bittersalzes, für welche es bisweilen als abführendes Mittel angewandt wird. Das specifische Gewicht desselben ist bei 16^0 nach Stolba 1·5235, nach Schiff 1·525, nach Buignet 1·55, bei 0^0 nach dem Schmelzen und Wiedererstarren 1·586 (Kopp). Es schmilzt bei 35^0 in seinem Krystallwasser, indem es dabei sein Volum um 5·1 Proc. vergrössert. An der Luft verwittert es schnell, indem es 5 Mol. Wasser verliert. 100 Thle. Wasser lösen bei:

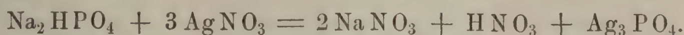
0^0 . . .	2·5 Thle.	55^0 . . .	87·7 Thle.
5 . . .	2·8 „	60 . . .	91·6 „
10 . . .	3·9 „	65 . . .	93·8 „
15 . . .	5·8 „	70 . . .	95·0 „
20 . . .	9·3 „	75 . . .	95·8 „
25 . . .	15·4 „	80 . . .	96·6 „
30 . . .	24·1 „	85 . . .	97·2 „
35 . . .	39·3 „	90 . . .	97·8 „
40 . . .	63·9 „	95 . . .	98·4 „
45 . . .	74·8 „	99 . . .	98·8 „
50 . . .	82·5 „	105 . . .	99.4 „

wasserfreies Salz (Mulder). Die gesättigte Lösung siedet bei 105^0 (Griffith) und gefriert bei — 0·45^0 (Rüdorff). Das specifische Gewicht der Lösung beträgt bei 19^0 bei einem Gehalte an $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ von

2 Proc. . . .	1·0083	8 Proc. . . .	1·0332
4 „ . . .	1·0166	10 „ . . .	1·0418
9 „ . . .	1·0250	12 „ . . .	1·0503.

Bei 33^0 krystallisirt aus der wässrigen Lösung ein Salz mit 7 Mol. H_2O in luftbeständigen monoklinen Krystallen, die bei 300^0 ihr Wasser verlieren.

Durch salpetersaures Silber entsteht in der wässrigen Lösung des einfach sauren Salzes ein gelber Niederschlag von neutralem Silbersalz unter Freiwerden von Salpetersäure:



$$Na_2HPO_4 + 3\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + HNO_3 + Ag_3PO_4.$$

Beim Glühen des Salzes entsteht pyrophosphorsaures Natrium:



$$2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Das phosphorsaure Natrium der Apotheken muss farblos und darf nicht zu stark verwittert sein. Die wässerige Lösung muss durch Silbersolution gelb gefällt werden, und der Niederschlag muss sich auf Zusatz von Salpetersäure vollständig lösen (Chloride). Nach dem Ansäuern mit Salzsäure darf die Lösung nicht durch eine Lösung von Chlorbaryum gefällt werden (schwefelsaure Salze). Arsengehalt des Salzes gibt sich in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff zu erkennen, noch sicherer durch das Verfahren von Marsh. Wird das Salz mittelst der Phosphorsäure aus Knochen, unter Anwendung einer nicht arsenfreien Schwefelsäure bereitet, so scheidet sich die in die Phosphorsäure eingegangene arsenige Säure beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium als arsenigsaures Calcium aus, aber nicht vollständig. Wendet man aus Phosphor bereitete Phosphorsäure zur Darstellung des Salzes an, so muss die Säure durch Schwefelwasserstoff von Arsen befreit sein.

Zweifach saures phosphorsaures Natrium: $NaH_2PO_4 + H_2O$. — Moleculargewicht = 138. — In 100: Na_2O = 22·48, P_2O_5 = 51·44, H_2O = 26·08.

Wenn man zu einer Lösung von neutralem phosphorsaurem Natrium so lange von einer Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure hinzusetzt, bis dieselbe mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so hat man das Salz in Lösung. Bei kalter Witterung erhält man Krystalle aus der Lösung, die stark sauer reagiren und deren gewöhnliche Form eine gerade rhombische Säule ist, mit einem grösseren Winkel von 93° 54′. Das Salz ist, nach Mitscherlich, aber dimorph, indem es bisweilen in anderen geraden rhombischen Säulen auftritt, welche einen kleineren Winkel von 78° 30′ haben, deren Enden durch Pyramidenflächen gebildet werden und welche mit dem zweifach arsensauren Natrium isomorph sind. Das specifische Gewicht desselben ist nach Schiff 2·040. Aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von neutralem phosphorsaurem Natrium scheidet Weingeist das Salz krystallinisch aus (Schwarzenberg).

Wie die beiden vorhergehenden Salze, gibt auch das zweifach saure phosphorsaure Natrium mit Silbersolution einen gelben Niederschlag von Ag_3PO_4, und die über demselben stehende Flüssigkeit muss natürlich sehr sauer sein, da bei der Zersetzung 2 Mol. Salpetersäure entstehen. Bei starkem Erhitzen des sauren phosphorsauren Natriums entweicht 1 Mol. Wasser und es bleibt metaphosphorsaures Natrium, $NaPO_3$, zurück (siehe dies Salz).

Pyrophosphorsaures Natrium. Es ist ein neutrales und saures Salz bekannt.

Neutrales Salz. — Formel $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$. — Moleculargewicht = 446. — In 100: $Na_4P_2O_7$ = 59·64, H_2O = 40·36.

Das wasserfreie Salz wird erhalten, wenn man das einfach saure phosphorsaure Natrium, das gewöhnliche phosphorsaure Natrium, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, bis zum beginnenden Rothglühen erhitzt. Das Orthophosphorsäuresalz schmilzt anfangs im Krystallwasser, entlässt dann dies und schliesslich auch das basische Wasser (S. 341). Wird das zurückgebliebene Pyrophosphorsäuresalz stärker erhitzt, so schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen, glasigen Masse. Das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes ist nach Schröder 2·534, nach Clarke 2·385 bei 17⁰.

Die Lösung des Salzes reagirt bemerkbar alkalisch und gibt beim Verdampfen säulenförmige, monokline Krystalle von wasserhaltigem Salze, $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$, deren specifisches Gewicht nach Playfair und Joule 1·836, nach Clarke 1·7726 bei 21⁰ ist. Die Krystalle sind luftbeständig und weniger löslich in Wasser, als die des gewöhnlichen orthophosphorsauren Natriums. 100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale bei

	wasserfreies	wasserhaltiges Salz
0⁰	3·16	5·41
10	3·95	6·81
20	6·23	10·92
30	9·95	18·11
40	13·50	24·97
50	17·45	33·25
60	21·83	44·07
70	25·62	52·11
80	30·04	63·40
90	35·11	77·47
100	40·26	93·11

Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber fällt die Lösung des Salzes einen weissen Niederschlag von neutralem pyrophosphorsaurem Silber, $Ag_4P_2O_7$; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist neutral. Das unlösliche Silbersalz, sowie andere in Wasser unlösliche Pyrophosphorsäuresalze werden von der Lösung des neutralen pyrophosphorsauren Natriums gelöst, indem lösliche Doppelsalze sich bilden. Kocht man die Lösung des Natriumsalzes nach Zusatz von Salpetersäure, so wird 1 Mol. Wasser aufgenommen und es entsteht orthophosphorsaures Natrium.

Saures Salz. — $Na_2H_2P_2O_7$. — Moleculargewicht = 222. — In 100: Na_2O = 27·93, P_2O_5 = 63·96, H_2O = 8·11.

Das Salz scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man das neutrale Salz in Essigsäure löst und zu dieser Lösung Weingeist gibt. Seine Lösung reagirt sauer und lässt sich kochen, ohne dass das Salz darin eine Veränderung erleidet. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt namentlich bei Gegenwart von essigsaurem Salze ein Salz mit 6 Mol. Krystallwasser in grossen, durchsichtigen, platten, hexagonalen Säulen. Mit salpetersaurem Silber gibt die Lösung einen weissen Niederschlag unter Freiwerden von Salpetersäure. Beim Erhitzen auf 220⁰ verliert das Salz die Hälfte seines basischen Wassers, indem es in saures tetraphosphorsaures Salz, $Na_4H_2P_4O_{13}$, übergeht.

Metaphosphorsaures Natrium. — Wie wir 2. Abth., S. 366 gesehen haben, existiren eine ganze Reihe polymerer Metaphosphorsäuren resp. Salze derselben, von denen die Natriumsalze das meiste Interesse haben.

Die am leichtesten darzustellenden Salze sind das monometaphosphorsaure, das trimetaphosphorsaure und hexametaphosphorsaure Natrium, welche auch als die unlösliche, krystallisirbare und die glasige Modification, oder nach den Chemikern, welche sie zuerst dargestellt haben, als das Salz von Maddrell, von Fleitmann und Henneberg und von Graham bezeichnet werden.

Monometaphosphorsaures Natrium, $NaPO_3$. — Diese unlösliche Modification (Maddrell's [1]) Salz) wird erhalten, wenn man 2 Thle. salpetersaures Natrium und 1 Thl. syrupdicke Phosphorsäure zusammenschmilzt und die Schmelze mit Wasser digerirt. Das zurückbleibende weisse Pulver ist das Salz in dieser Modification. Es ist in Wasser fast unlöslich, aber löslich in Säuren. Die Lösung in Essigsäure gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag. Es entsteht auch beim Erhitzen des phosphorsauren Natrium-Ammoniums, bis der Rückstand die saure Reaction verloren hat, aber noch nicht geschmolzen ist, und lässt sich, so entstanden, durch Wasser von der beigemengten krystallisirbaren Modification befreien (siehe oben). Allgemein bildet es sich beim Eindampfen von Natron oder phosphorsaurem Natrium oder der Natriumsalze flüchtiger Säuren mit überschüssiger concentrirter Phosphorsäurelösung, bis die Masse auf 316° C. gekommen ist.

Dimetaphosphorsaures Natrium, $Na_2P_2O_6 + 2H_2O$. — Dies Salz wird nach Fleitmann [2]) durch Zerlegen von dimetaphosphorsaurem Kupfer durch nicht überschüssiges wässeriges, Einfach-Schwefelnatrium nahe bei Siedehitze erhalten. Die durch Eindampfen erhaltenen Krystalle werden durch Auflösen mit Wasser und Vermischen mit Weingeist gereinigt, wodurch das Salz je nach der Concentration der Lösung als Pulver oder in Nadeln abgeschieden wird. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°, schmilzt bei Glühhitze und geht bei langsamem Erkalten in hexametaphosphorsaures Salz über.

Trimetaphosphorsaures Natrium, $Na_3P_3O_9 + 6H_2O$. — Diese Verbindung, die krystallisirbare Modification, das Salz von Fleitmann und Henneberg [3]), entsteht, wenn eine grössere Menge der glasigen Modification nach dem Schmelzen langsam erkaltet. Die krystallinische Salzmasse gibt, mit Wasser behandelt, eine Lösung, welche sich in zwei Schichten trennt; die beträchtlichere Schicht enthält das krystallisirbare Salz. Man erhält diese Modification auch bei vorsichtigem Erhitzen des phosphorsauren Natrium-Ammoniums. Die Bereitung auf diesem Wege gelingt am besten, wenn man die erhitzte Salzmasse vom Feuer nimmt, während sie noch stark sauer reagirt, pulvert und dann unter fleissigem Umrühren weiter [4]) erhitzt, unter Verhütung, dass ein Zusammenbacken derselben stattfindet. Die Operation wird unterbrochen, wenn der Rückstand

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, 63. — [2]) Pogg. Ann. 78, 246. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 63, 307; 65, 307. — [4]) Vergl. C. G. Lindbom, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 122.

noch eben sauer reagirt; kaltes Wasser löst dann aus demselben das krystallisirbare Salz auf. Man muss sich erinnern, dass das phosphorsaure Natrium-Ammonium beim Erhitzen sich zuerst in saures pyrophosphorsaures Natrium verwandelt, aus welchem dann das krystallisirbare und hierauf das unlösliche metaphosphorsaure Natrium entstehen (siehe unten).

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung des Salzes gibt, wenn sie in flachen Gefässen bei etwa 30° C. verdunstet, schiefe rhombische Prismen, welche der Formel $Na_3P_3O_9 + 6H_2O$ entsprechen. Das Salz löst sich in 4½ Thln. kaltem Wasser, die Lösung schmeckt kühlend, rein salzig, während das glasige Salz fade schmeckt. In kalter wässeriger Lösung erhält es sich lange, ohne Zersetzung zu erleiden; beim Kochen zeigt sich nach einiger Zeit saure Reaction, in Folge der Bildung von saurem phosphorsaurem Natrium. In Alkohol ist das Salz unlöslich, in verdünntem Weingeist schwerlöslich; dies Verhalten gibt ein Mittel ab, es aus verdünnten Lösungen schön krystallisirt zu erhalten.

Tetrametaphosphorsaures Natrium. Von der Tetrametaphosphorsäure, $H_4P_4O_{12}$ oder $P_4O_8(OH)_4$, leitet sich eine zweite Säure ab, indem ein weiteres Sauerstoffatom (vergl. 2. Abth., S. 344) durch Hydroxyl ersetzt wird: $H_6P_4O_{13}$ oder $P_4O_7(OH)_6$. Die diesen beiden Säuren entsprechenden neutralen Natriumsalze sind bekannt.

Das Salz $Na_4P_4O_{12}$ wird durch Zersetzung von tetrametaphosphorsaurem Blei, Kadmium oder Wismuth mit wässerigem Schwefelnatrium erhalten, lässt sich aber schwierig von gleichzeitig gebildetem Schwefelmetall trennen. Durch Abdampfen der wässerigen Lösung wird es als durchsichtige rissige Masse erhalten, welche lufttrocken etwa 4 Mol. Wasser enthält und beim Schmelzen in hexametaphosphorsaures Salz übergeht (Fleitmann[1]).

Zur Bereitung des Salzes $Na_6P_4O_{13}$ werden 100 pyrophosphorsaures Natrium und 76,9 metaphosphorsaures Natrium zusammengeschmolzen. Die Krystallisation des concentrirten Wasserauszugs der Schmelze tritt oft erst nach 12 bis 24 Stunden ein; die ganze Flüssigkeit erstarrt dann zuweilen zu einer körnigen Krystallmasse, die unter dem Mikroskope zarte Blättchen zeigt. Man lässt das Flüssige im Trichter ablaufen, wäscht den Rückstand mit etwas kaltem Wasser ab, presst ihn zwischen Fliesspapier und erhält so das Salz als eine blendend weisse, feinblättrige Krystallmasse. Es ist in ungefähr 2 Thln. kaltem Wasser löslich; die anfangs schwach alkalische Reaction der Lösung macht bald einer sauren Platz; nach dem Eindampfen der Lösung und Schmelzen des Rückstandes kehrt die alkalische Reaction zurück. In Folge davon, dass Gerhardt das geschmolzene Salz als der Glührückstand eines eigenthümlichen sauren pyrophosphorsauren Natriums, $3Na_2O, H_2O, 2P_2O_5$ oder $Na_3HP_2O_7$, betrachtete, dass er also in dem krystallisirten Salze 1 Mol. basisches Wasser annahm, liess Kraut durch Uelsmann[1]) das Salz näher untersuchen. Das krystallisirte Salz entsprach der Formel $Na_6P_4O_{13} + 18H_2O$ oder $3Na_2O, 2P_2O_5 + 18H_2O$, und es wurde von den 18 Mol. Wasser 1 Mol. nicht fester zurückgehalten als die übrigen. Die von Fleitmann und Henneberg beobachtete leichte Zersetzbarkeit des Salzes in der Lösung wurde nicht bemerkt.

---

[1]) Pogg. Ann. **78**, 354.

Das Salz, welches zurückbleibt, wenn saures pyrophosphorsaures Natrium bis auf 220° C. erhitzt wird und das nach der Formel: $H_2Na_4P_4O_{13}$ zusammengesetzt ist (siehe pyrophosphorsaures Natrium), kann ein saures Salz der Reihe $H_6P_4O_{13}$ sein; es gibt indess mit Silbersalz pyrophosphorsaures Silber.

Hexametaphosphorsaures Natrium, $Na_6P_6O_{18}$, ist die glasige Modification oder das Graham'sche Salz. Es wird erhalten, wenn man das zweifach saure phosphorsaure Natrium $H_2NaPO_4 + H_2O$ oder das leichter darzustellende phosphorsaure Natrium-Ammonium $HNH_4NaPO_4 + 4H_2O$ (das sogenannte Phosphorsalz) nach und nach erhitzt, bis der bleibende Rückstand beim Rothglühen schmilzt, und wenn man dann die geschmolzene Masse rasch erkalten lässt. Das erstere Salz gibt beim Erhitzen alles Wasser ab, das zweite ausserdem noch Ammoniak, und beide hinterlassen $NaPO_3$, das bei raschem Erkalten als glasige Modification erstarrt. Nach Jamieson [1]) resultirt dies Salz auch, wenn man ein Gemenge aus gleichen Theilen pyrophosphorsaurem Natrium und Salmiak rasch bis zum Glühen erhitzt. Es entweicht Ammoniak und es bleibt ein Gemenge von Chlornatrium und hexametaphosphorsaurem Natrium, aus welchem ersteres Salz durch kochenden verdünnten Weingeist entfernt werden kann.

Das Graham'sche Salz ist ein farbloses Glas, das in feuchter Luft zerfliesst, sich in Wasser leicht löst, in Alkohol aber nicht löslich ist. Die Lösung reagirt schwach sauer; sie gibt beim Verdampfen keine Krystalle, trocknet zu einer durchsichtigen Masse ein, welche im Aeusseren dem arabischen Gummi gleicht und welche bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als 3 Mol. Wasser zurückhält. Erhitzt man das wasserhaltige Salz auf 150° C., so wird es zu saurem pyrophosphorsaurem Natrium, indem Wasser eintritt, aus dem Salze $6NaPO_3 + 3H_2O$ 3 Molecüle des Salzes $H_2Na_2P_2O_7$ entstehen.

Aus neutralen, nicht zu verdünnten Lösungen der Salze der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde fällt die Lösung des glasigen metaphosphorsauren Natriums unlösliche Salze, welche sämmtlich weich oder halbflüssig sind. Das Calciumsalz hat die Consistenz des venetianischen Terpentins.

Dekaphosphorsaures Natrium, $Na_{12}P_{10}O_{31}$. Das Salz ist von Fleitmann und Henneberg durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. pyrophosphorsaurem Natrium mit 307·5 hexametaphosphorsaurem Natrium erhalten worden und bildet eine glasartige Masse, aus deren wässeriger Lösung nur schwierig Krystalle erhalten werden können.

Unterphosphorsaures Natrium. — Das neutrale Salz, $Na_2PO_3 + 5H_2O$, erhält man durch Zusatz von Sodalösung zu der Lösung des einfach sauren Salzes. Bei Anwendung von 1 Thl. des sauren Salzes und 50 Thln. Wasser entstehen auf Zusatz einer concentrirten Lösung von etwas mehr als 1 Thl. Soda allmälig schöne, glänzende, monokline Krystalle des Salzes, auf Zusatz eines Ueberschusses der Sodalösung fällt es sofort in kleinen, Schneeflocken ähnlichen Krystallen desselben Systems nieder. Wird 1 Thl. des sauren Salzes in 6 Thln. kochenden Wassers gelöst,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 59, 350.

so genügt schon 1 Thl. Soda, um es vollständig in neutrales Salz überzuführen, indem beim Erkalten das Ganze zu einer Masse seideglänzender Nadeln erstarrt.

Ein zweidrittel saures Salz, $Na_3H(PO_3)_2 + 9H_2O$, entsteht, wenn man weniger als 1 Thl. krystallisirtes Natriumcarbonat auf 1 Thl. des sauren Salzes einwirken lässt. Es bildet glasglänzende, tafelförmige Krystalle, löst sich in 22 Thln. Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, verliert bei 100° sein Krystallwasser und verbrennt bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff mit ruhiger Flamme.

Das einfach saure Salz, $NaHPO_3 + 3H_2O$, der Ausgangspunkt für die Darstellung aller anderen Salze, ist schon 2. Abth., S. 404 beschrieben worden. Es bildet monokline Krystalle, die sich in 45 Thln. kaltem und 5 Thln. siedendem Wasser lösen, bei gelindem Erwärmen ihr Krystallwasser verlieren und sich bei höherer Temperatur unter Bildung von metaphosphorsaurem Natrium und Wasserstoff zersetzen:



$$NaHPO_3 = NaPO_3 + H.$$

Das bei 100° getrocknete Salz schmilzt bei 250° und zersetzt sich bei Rothgluth. In Alkohol ist es unlöslich, in verdünnter Schwefelsäure leichter löslich als in Wasser [1]).

Phosphorigsaures Natrium, $Na_2HPO_3 + 5H_2O$. Das Salz wird durch Neutralisation von phosphoriger Säure mit kohlensaurem Natrium erhalten und bildet nach Prinzhorn und Kraut bis 5 cm lange, glasglänzende Krystalle, welche neben Schwefelsäure verwittern, sich bei 200 bis 250° im Luftstrome unter schwacher Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzen und dabei zum grössten Theile in phosphorsaures Natrium übergehen. Neutralisirt man phosphorige Säure nur zu $^1/_3$ mit kohlensaurem Natrium, so entstehen beim Verdunsten im Vacuum sehr schöne glänzende Prismen, die an feuchter Luft zerfliessen und ein saures Salz $Na_2H_7P_3O_9$ oder $Na_2HPO_3, 2H_3PO_3$ sind [2]). Versetzt man 1 Mol. phosphorige Säure mit 6 Mol. Natriumhydroxyd, verdampft und versetzt mit viel absolutem Alkohol, so fällt ein zäher Syrup nieder, der nach wiederholtem Durchkneten mit Weingeist, so lange dieser noch alkalisch wird, auf 1 Atom Phosphor 2·87 bis 3·01 At. Natrium und danach vielleicht ein neutrales Salz Na_3PO_3 enthält (C. Zimmermann [3]). Vgl. 2. Abthl. S. 410.

Unterphosphorigsaures Natrium, $NaH_2PO_2 + H_2O$. Das Salz kann in der gleichen Weise wie das Kaliumsalz durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphor oder besser durch Zersetzung des Calcium- oder Baryumsalzes in alkoholischer Lösung durch kohlensaures Natrium erhalten werden und bildet perlglänzende, anscheinend rectanguläre Tafeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich nach der Gleichung:



$$5NaH_2PO_2 = 2PH_3 + 2H_2 + Na_4P_2O_7 + NaPO_3$$

(Rammelsberg [4]). Es ist in Wasser sehr leicht, etwas schwerer in Weingeist löslich.

---

[1]) Th. Salzer, Ann. Chem. **187**, 331; **194**, 29. — [2]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **58**, 65. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 290. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1872, 412.

Arsenigsaures Natrium. — Die arsenige Säure bildet nach Pasteur[1]) mit Natron Salze, welche den Kaliumsalzen entsprechen und wie diese zu erhalten sind. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und nicht, oder nur sehr schwer krystallisirt zu erhalten (Filhol, Bloxam).

Arsensaures Natrium. — Das neutrale Salz, $Na_3AsO_4 + 12H_2O$, wird durch Glühen von Arsensäure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natrium oder durch Versetzen einer Lösung von Arsensäure mit überschüssigem Aetznatron erhalten und ist isomorph mit dem entsprechenden phosphorsauren Salze. Die Krystalle haben ein specifisches Gewicht von 1·762, sind luftbeständig, reagiren alkalisch, schmelzen bei 86° und lösen sich in $3^1/_2$ Thln. Wasser. Das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes ist nach Clarke[2]) 2·813 bis 2·858 bei 21°. Die Lösung sowohl als das wasserfreie Salz ziehen Kohlensäure aus der Luft an.

Das einfach saure Salz, $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$, wird erhalten, wenn man kohlensaures Natrium zu einer heissen Auflösung von Arsensäure setzt, so lange noch dadurch Aufbrausen entsteht, und dann unter 18° verdampft (Fresenius[3]). Die Krystalle sind isomorph mit denen des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums, verwittern an der Luft und haben ein specifisches Gewicht von 1·87 (Schiff). Bei höherer Temperatur krystallisirt das Salz mit 7 Mol. Wasser, die Krystalle verwittern nicht, verlieren ihr Wasser vollständig bei 200° und haben ein specifisches Gewicht von 1·67. Bei 0° soll nach Setterberg ein Salz mit $13^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiren.

Das zweifach saure Salz, $NaH_2AsO_4 + H_2O$, bildet sich, wenn man zu der Lösung des einfach sauren Salzes eine Quantität Arsensäure hinzufügt, welche der schon darin enthaltenen gleich ist, nämlich so viel, dass die Lösung neutrale Baryumsalze nicht mehr fällt. Es krystallisirt in niederer Temperatur, ist noch leichter löslich als das neutrale Salz und hat ein specifisches Gewicht von 2·535 (Schiff).

Eine concentrirte Lösung der Arsensäure zersetzt Chlornatrium und salpetersaures Natrium; durch Destillation dieser Salze mit jener Lösung lässt sich deshalb arsensaures Natrium bereiten und Salzsäure oder Salpetersäure als Nebenproduct gewinnen.

Ein arsensaures Natrium-Kalium, $NaKHAsO_4 + 8H_2O$, wird durch Neutralisation des zweifach sauren Natriumsalzes mit kohlensaurem Kalium erhalten.

Die Natriumsalze der Arsensäure finden in der Färberei und Zeugdruckerei Anwendung. Ein unreines Salz wird dazu im Grossen dargestellt, indem man arsenige Säure in Natronlauge löst, salpetersaures Natrium hinzusetzt, eindampft und den Rückstand glüht, bis er vollständig trocken erscheint.

Nach Mitscherlich entsteht bei Zusatz von 1 Mol. Schwefelsäure zu einer Lösung von 3 Mol. einfach sauren arsensauren Natriums die krystallisirende Verbindung $2Na_2SO_4 + Na_8As_6O_{19}$; und Setterberg erhielt durch Auflösen äquivalenter Mengen schwefelsauren und arsensauren Natriums die Verbindung $H_2SO_4 + Na_4As_2O_7$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **68**, 308. — [2]) Sill. Am. J. [3] **14**, 281. — [3]) J. pr. Chem. **54**, 30.

Eine Verbindung von arsensaurem Natrium mit Fluornatrium (ganz analog der Phosphorsäureverbindung) erhält man nach Briegleb[1]), wenn man ein trocknes Gemenge von 1 Thl. Flussspath, 1 Thl. arseniger Säure, 4 Thln. kohlensauren Natriums und 3 Thln. salpetersauren Natriums nach und nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt, zuletzt das Feuer bis zum vollständigen Schmelzen der Masse verstärkt, diese nach dem Erkalten pulvert und mit Wasser digerirt. Die aus der Lösung anschiessenden Krystalle sind Reguläroctaëder, häufig undurchsichtig, ganz vom Aussehen des Alauns. Sie besitzen das specifische Gewicht 2·849, lösen sich in dem 9·5fachen Gewichte Wassers von 25° C. und haben die Formel $Na_3AsO_4, NaFl, 12H_2O$.

Antimonsaures Natrium. — Der voluminöse Niederschlag, welcher durch eine Lösung von gummigem antimonsaurem Kalium in der Lösung eines Natriumsalzes hervorgebracht wird, ist wahrscheinlich das entsprechende antimonsaure Natrium. Der Niederschlag löst sich in vielem Wasser, wird aber sehr bald körnig und unlöslich, verwandelt sich nämlich in metantimonsaures Natrium. Wendet man daher metantimonsaures Kalium zur Fällung des Natriumsalzes an, so entsteht sogleich ein körniger Niederschlag. Das Salz setzt sich sehr fest an die Glaswände, was man am besten verhütet, wenn man die Flüssigkeit aus einem Glase in das andere giesst. Es lässt sich schlecht auswaschen (Dexter). Bei gehöriger Verdünnung und Ruhe kann es in bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Es ist nach der Formel $2NaSbO_3 + 7H_2O$ zusammengesetzt, wahrscheinlich $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ (saures Salz), entspricht also dem Kaliumsalze. Kochendes Wasser löst $^1/_{350}$ seines Gewichtes von dem Salze. Bei 200° C. gibt es 6 Mol. Wasser ab (siehe das Kaliumsalz). Nach Heffter entwickelt dasselbe, wenn es geglüht worden, mit Säure Kohlensäure und nach dem Glühen mit Wasser behandelt, ist es $NaSbO_3$.

Borsaures Natrium. Die Borsäurehydrate, $B(OH)_3$ und $BOOH$, bilden nur unbeständige Salze, dagegen ist das neutrale Salz der Tetraborsäure, $H_2B_4O_7$, sehr beständig und von grosser Wichtigkeit. Es wird gewöhnlich bezeichnet als

Borax, tetraborsaures Natrium, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. — Moleculargewicht = 382. — In 100: $Na_2B_4O_7 = 52·88$, $H_2O = 47·12$. — $Na_2B_4O_7$ in 100: $Na_2O = 30·69$, $B_2O_3 = 69·31$. — Das Salz kommt in dem Wasser mehrerer Gebirgsseen Thibets, Chinas, der südlichen Tartarei und Californiens vor und lagert sich beim Verdunsten des Wassers ab; namentlich soll ein See in Thibet und in Californien eine reichliche Quelle desselben sein. Auch in Persien und auf Ceylon findet sich Borax in gleicher Weise, sowie in dem Wasser einiger Minen Perus. Man bringt den Borax von Indien ab als rohen Borax oder Tinkal in den Handel; es sind Salzkrusten, welche aus einem Agglomerate von kleinen Krystallen bestehen, denen ein schmutziger, erdiger, fettiger oder seifenartiger Ueberzug anhaftet.

Aus diesem rohen natürlichen Borax wurde früher ausschliesslich der reine Borax des Handels, der raffinirte Borax bereitet, durch Umkrystal-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 97, 95.

lisiren unter Anwendung gewisser Reinigungsmittel, jetzt aber wird die bei weitem grösste Menge von Borax aus der Borsäure dargestellt, welche man in Italien, im vormaligen Grossherzogthume Toskana, aus den Suffionen gewinnt (siehe Borsäure); der niedere Preis dieser Säure und der Soda macht diesen Weg der Darstellung zu dem billigeren.

Um den Borax in den grossen harten Krystallen zu erhalten, wie sie von den Gewerbtreibenden verlangt werden, müssen sehr bedeutende Mengen seiner Lösung ganz ungestört und höchst langsam erkalten und darf die Concentration der Lösung einen gewissen Betrag, etwa 22° B. nicht übersteigen. Das Vorhandensein von etwas kohlensaurem Natrium in der Lösung ist dem Zwecke ebenfalls förderlich.

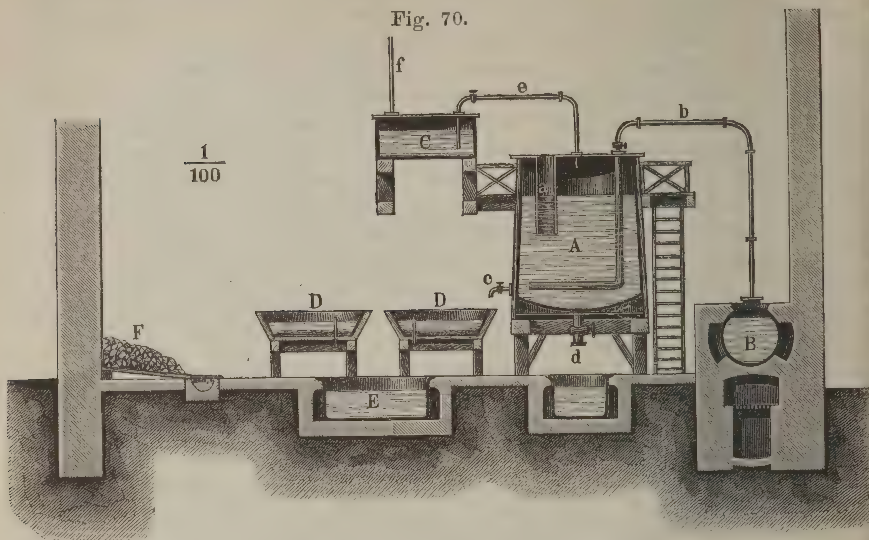
Das Raffiniren des Tinkals geschah früher vorzugsweise in Venedig; der raffinirte Borax hiess deshalb venetianischer Borax (*Borax veneta*) und auch jetzt führt er wohl noch diesen Namen. Der Process wurde immer als ein Geheimniss betrachtet, genaue und bestimmte Angaben darüber fehlen deshalb. Man soll den Tinkal mit etwas dünner Kalkmilch anrühren, dann Wasser zufügen, durch eingeleiteten Wasserdampf die Lösung bewerkstelligen, die aus dem Kalke und der fettigen Substanz entstandene unlösliche Kalkseife durch Abschäumen, Abseihen oder Absetzenlassen beseitigen und die geklärte Lösung in grossen Krystallisirgefässen sich selbst überlassen. Nach Anderen soll die fettige Substanz des Tinkals durch Abspülen mit kalter, verdünnter Natronlauge entfernt werden. Kohlensaures Natrium und Chlorcalcium sind als Zusatz beim Lösen empfohlen; das hier entstehende kohlensaure Calcium wird krystallinisch, sinkt rasch zu Boden und reisst die trübenden Stoffe nieder. Clouet räth an, den Tinkal mit etwas salpetersaurem Natrium zu calciniren, um die organischen Substanzen zu zerstören, die calcinirte Masse zu lösen u. s. w.

Zur Darstellung des Borax aus der Borsäure wird einfach zu einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natrium (krystallisirter oder calcinirter Soda) die erforderliche Menge Borsäure gegeben; beim Erkalten der geklärten Lösung krystallisirt das Salz aus. Das Verhältniss, in welchem Soda und Borsäure angewandt werden, ist begreiflich von deren Beschaffenheit, dem Gehalte an kohlensaurem Natrium und Borsäure abhängig. Man muss auf 2 Aeq. vorhandener Borsäure mindestens soviel mehr als 1 Aeq. kohlensaures Natrium nehmen, als zur Zersetzung der in der Borsäure vorkommenden Schwefelsäuresalze von Thonerde, Magnesia und Ammon erfordert wird. Die Erfahrung hat gezeigt, dass auf 1200 Kilo krystallisirter Soda 1000 Kilo der besseren käuflichen Borsäure anzuwenden sind, welche 10 bis 12 Proc. Verunreinigungen enthält.

Das Speciellere des Verfahrens ergibt sich aus Folgendem. Man übergiesst die Soda in der Kufe *A* (Fig. 70, a. f. S.) mit Wasser und Mutterlauge von einer früheren Operation und lässt aus dem Dampfkessel *B* Wasserdampf eintreten, durch dessen Verdichtung sich die Flüssigkeit um einige Hundert Liter vermehrt. Wenn die Soda gelöst und die Temperatur der Lösung auf 100° C. gekommen ist, fängt man an, die Borsäure einzutragen, und zwar nach und nach, in kleinen Antheilen, um Uebersteigen in Folge zu reichlicher Entwickelung von Kohlensäure zu vermeiden. Die Kufe ist dabei mit einem dicht schliessenden Deckel bedeckt, von welchem das sehr weite Rohr *a* bis in die Flüssigkeit hinabgeht; durch dies Rohr

wird die Borsäure eingeschüttet. Eine Röhre *e* leitet das auftretende kohlensaure Ammonium in ein Gefäss *C*, worin sich verdünnte Schwefel-

Fig. 70.



säure befindet; auf diese Weise geht das Ammonium des schwefelsauren Ammoniums der Borsäure nicht verloren.

Nachdem die Gesammtmenge der Borsäure eingetragen ist, muss die Lösung ungefähr 21° B. zeigen und sollte dies nicht der Fall sein, so muss man durch Wasser oder Borax nachhelfen, je nachdem die Lösung zu concentrirt oder nicht concentrirt genug ist. Die Lösung bleibt 12 Stunden stehen, um sich zu klären, dann zapft man sie durch den Hahn *c* von dem Bodensatze in die Krystallisirgefässe *DD*. Der Bodensatz wird durch *d* abgelassen. Die Krystallisation ist nach 3 bis 4 Tagen beendet; man zieht die Zapfen und lässt die Mutterlauge in den Behälter *E* fliessen; die ausgeschlagenen Krystalle kommen auf die geneigte Ebene *F* zum Abtropfen.

Wie oben gesagt, wird die Mutterlauge zum Lösen der Soda mit verwandt, aber wenn dies öfter wiederholt geschehen ist, häuft sich darin das schwefelsaure Natrium in solcher Menge an, dass beim Erkalten der Boraxlauge mit dem Borax Glaubersalz auskrystallisiren würde. Man zieht dann die Mutterlauge von den Boraxkrystallen noch warm ab, nämlich sobald die Temperatur auf etwa 30° C. gesunken ist und lässt aus derselben Glaubersalz auskrystallisiren.

Die erhaltenen Krystallkrusten von Borax sind noch nicht Handelswaare, sie werden in solche erst durch Umkrystallisiren verwandelt. Man löst eine sehr bedeutende Menge davon, etwa 10000 Kilo, unter Zusatz von 4 bis 5 Proc. Soda in siedendem Wasser, auf die Weise, wie es weiter unten für die Soda angegeben ist, lässt die Lösung, welche 22° B. zeigen muss (S. 354), durch mehrstündige Ruhe sich klären und zieht sie in sehr grosse Krystallisirkästen. Diese Kästen sind cubisch, haben also diejenige vier-

seitige Form, bei welcher der Inhalt die kleinste Fläche bietet, und sie stehen in grösseren Behältern so, dass nach Oben und Unten und nach den Seiten hin ein Zwischenraum bleibt. Nach Unten und den Seiten ist der Zwischenraum mit schlechten Wärmeleitern ausgefüttert. Sobald die Kästen nahezu gefüllt sind, bedeckt man sie mit einem gut schliessenden Deckel und wollenem Zeuge, dann wird auch der äussere umgebende Behälter bedeckt. Man erinnere sich, dass grosse Massen Boraxlösung ganz ungestört und sehr langsam erkalten müssen, sollen grosse Krystalle des Salzes erhalten werden. An der Oberfläche der Lösung in den Krystallisirkästen entsteht eine dünne Schicht verdünnter Lösung, in Folge davon, dass Wasser verdunstet, der Dunst sich am Deckel verdichtet und zurückfliesst. Dadurch wird verhindert, dass an der Oberfläche der Flüssigkeit Krystallrinden entstehen. Wenn nach 16 bis 28 Tagen die Temperatur in den Kästen auf 28 bis 25°C. gesunken ist, lässt man die Mutterlauge ablaufen und einige Stunden nachher, während deren die Kästen bedeckt bleiben, um zu rasche Abkühlung der Krystalle zu verhüten, werden die Krystalle ausgeschlagen. Zuvor entfernt man wohl die anhängende Mutterlauge mit einem Schwamme. Die Krystalle des auf diese Weise erhaltenen Borax, obgleich reiner als die von Tinkal gewonnenen, haben den Fehler, dass sie nach den Spaltungsflächen zu leicht Risse bekommen und zerbröckeln. Durch sehr langsame Krystallisation wird dieser Fehler vermindert, durch Zusatz von etwas Tinkal wird er beseitigt (Knapp, Technologie).

In neuerer Zeit sind auch die unter dem Namen borsaures Calcium aus Westafrika und Südamerika nach Europa eingeführten, dort vorkommenden Verbindungen von borsaurem Natrium und borsaurem Calcium (Tinkalcit, Boronatrocalcit, „Tiza“, Hydroboracit u. s. w.; siehe borsaures Calcium) werthvolle Materialien für die Bereitung von Borax geworden. Man kocht die fein gepulverten Mineralien mit Wasser und Schwefelsäure und neutralisirt die vom Gyps getrennte Flüssigkeit mit der erforderlichen Menge kohlensauren Natriums, oder man zersetzt das borsaure Calcium der Mineralien auf die Weise, dass man die Mineralien, fein gepulvert, mit Wasser und kohlensaurem Natrium kocht.

Der Borax krystallisirt in rhombischen Säulen, welche, wie oben angeführt, 10 Mol. Wasser enthalten (prismatischer Borax) und welche an der Luft nicht verwittern, wenn sie völlig frei sind von kohlensaurem Natrium (Sims). Er gehört zu den Salzen, deren Löslichkeit in heissem Wasser weit grösser ist, als in kaltem; 100 Thle. Wasser lösen nämlich, nach Poggiale:

bei 0° . .	2·83 Borax	bei 40° . .	17·90 Borax
„ 10 . .	4·65 „	„ 60 . .	40·43 „
„ 20 . .	7·83 „	„ 80 . .	76·20 „
„ 30 . .	11·90 „	„ 100 . .	201·43 „

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist nach Griffiths 105·5°C., und 100 der Lösung sollen dabei 52·5 wasserfreies Salz enthalten. Da im krystallisirten Salze der Gehalt an wasserfreiem Salze 52·9 Proc. beträgt, so wäre hiernach die siedend gesättigte Lösung im Krystallwasser geschmolzenes Salz. In Alkohol ist der Borax so gut wie unlöslich.

Die Borsäure ist dem Natron gegenüber eine noch schwächere Säure

als es diesem Alkali gegenüber die Kohlensäure ist. Der Borax schmeckt süsslich alkalisch und seine Lösung reagirt schwach alkalisch. Wird eine Boraxlösung stark verdünnt, so scheint das Wasser die Borsäure gänzlich zu deplaciren, die Lösung verhält sich nämlich wie eine verdünnte Lösung von Natronhydrat, in welcher Borsäurehydrat gelöst ist, ohne mit Natron verbunden zu sein. Setzt man z. B. zu concentrirter Boraxlösung soviel von einer durch Essigsäure gerötheten Lackmustinctur, dass die rothe Farbe derselben grösstentheils, aber nicht vollständig, verschwindet und noch deutlich roth genannt werden kann, so geht dieselbe in Blau über, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird. Verdünnte Lösungen von Borax fällen aus salpetersaurem Silber braunes Silberoxyd, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul schwarzes Quecksilberoxydul, während concentrirte Lösungen Borsäuresalze des Silbers oder Quecksilbers fällen. Aus Quecksilberchlorid wird durch Boraxlösung rothbraunes Oxychlorid gefällt, aus einer mit Salmiak versetzten Lösung des Chlorids wird weisser Präcipitat abgeschieden. Beim Kochen einer Boraxlösung mit Salmiak findet Entwickelung von Ammoniak statt (siehe unten).

Wird Borax in einem Tiegel erhitzt, so bläht er sich, zäh schmelzend, stark auf, und verwandelt sich, während das Wasser weggeht, in eine lockere weisse Masse, welche gebrannter Borax (*Borax usta*) genannt wird und welche in stärkerer Hitze zu einem farblosen, sehr zähflüssigen Glase schmilzt, zu Boraxglas. Gebrannter Borax und Boraxglas sind wasserfreies Salz, $Na_2B_4O_7$, sie nehmen beim Liegen an der Luft etwas Feuchtigkeit auf und das Glas wird dadurch trübe. Wenn man des wasserfreien Borax bedarf, bereitet man am besten gebrannten Borax; dieser löst sich leicht vom Tiegel ab und lässt sich sehr leicht pulvern, während das Boraxglas wegen der Zähflüssigkeit kaum aus dem Tiegel zu bringen ist und sich nur schwierig in Pulver verwandeln lässt.

Das schmelzende Boraxglas löst basische Oxyde auf, manche derselben unter sehr charakteristischer Färbung. Daraus ergibt sich, dass der Borax leicht Borsäure abgibt (es entstehen glasige Massen, geschmolzene Doppelsalze der Borsäure). Auch Salze mit flüchtigen Säuren geben beim Schmelzen mit Boraxglas solche glasige Doppelsalze, indem die Säure ausgetrieben wird, ebenso Salze, deren Säure in der hohen Temperatur zersetzt wird. Mit Salzen, deren Säuren feuerbeständig sind, z. B. Phosphorsäure- und Kieselsäuresalzen, schmilzt das Boraxglas ebenfalls zu glasigen Massen.

Die Verwendung des Borax ist eine sehr mannigfache. Die charakteristische Färbung, welche manche Metalloxyde dem schmelzenden Boraxglase ertheilen, wird bei Löthrohrversuchen zur Erkennung der Metalle dieser Oxyde benutzt. Man schmilzt etwas gebrannten Borax mit Hülfe des Löthrohrs in dem Oehre eines dünnen Platindrahtes zu einer Perle, bringt die zu prüfende Substanz auf die Perle, so dass sie haftet, und schmilzt nun wiederum. Sollte das entstandene gefärbte Glas zu dunkel sein, so drückt man es vor dem Erstarren zwischen den Backen einer Pincette flach, oder zieht es zu einem Faden aus. Es ist nicht erforderlich, dass die zu prüfende Substanz die Oxyde enthalte, die Färbung zeigt sich auch mit den Metallen, indem sich diese oxydiren, und mit den Verbindungen der Metalle. Kobaltverbindungen geben z. B. ein prächtig blaues Glas, Chromverbindungen ein smaragdgrünes Glas u. s. w. Sollten zugleich Substanzen vorhanden sein, welche die Anwendung von Platin-

draht ausschliessen, weil sie mit Platin zusammenschmelzen, z. B. Blei-, Wismuth-, Arsen-, Antimon-Verbindungen u. s. w., oder Schwefelmetalle, so muss man die Perle auf der Kohle schmelzen. Da man mit Phosphorsalz (phosphorsaurem Natrium-Ammonium) in der Regel ebenso gefärbte Perlen erhält, wie mit Borax, die Phosphorsalzperle aber weit leichter schmelzbar ist, als die Boraxperle, so zieht man, wo es thunlich, das Phosphorsalz dem Borax bei Löthrohrversuchen vor.

Auf die Löslichkeit der Metalloxyde in geschmolzenem Boraxglase gründet sich auch die Anwendung des Borax beim Löthen. Das Löthen besteht bekanntlich in der Vereinigung zweier Metallstücke durch ein dazwischen gebrachtes leichter schmelzbares Metall oder Metallgemisch, das Loth. Das Loth ist für Metall, was der Leim für Holz. Der Borax dient bei den sogenannten harten Löthungen, das heisst beim Löthen schwer schmelzbarer Metalle mit entsprechend strengflüssigem Lothe, wo das Loth nicht durch den Löthkolben zum Schmelzen gebracht wird, so namentlich beim Löthen von Gold, Silber, Eisen und Kupfer. Man bringt das gefeilte Loth, mit gepulvertem Borax gemengt und angefeuchtet, auf die Löthstelle oder zwischen die zu löthenden Metallstücken, welche man, wenn nöthig, mit Draht zusammenbindet, und erhitzt die Stelle zwischen Kohlen oder, bei kleineren Gegenständen, mittelst des Löthrohrs, das hiervon den Namen hat, bis zum Schmelzen des Lothes. Das geschmolzene Loth hält nach dem Erstarren die Metallstücke wie ein Kitt zusammen. Die Wirkung des Borax ist leicht verständlich. Damit das Loth auf den Metallen gehörig aufschmelze, fest an den Metallen hafte, ist es durchaus erforderlich, dass die Metalle an der Löthstelle völlig frei seien von Oxyd. Der auf die Löthstelle gebrachte Borax löst nun beim Schmelzen nicht allein vorhandenes Oxyd auf, macht die Metallfläche völlig oxydfrei, sondern er bildet auch, als schmelzendes Glas, einen Ueberzug, welcher die Oxydation während des Erhitzens hindert.

Bei der Reduction von Metallen, namentlich bei hüttenmännischen Reductionsproben, braucht man den Borax häufig als Flussmittel (S. 30 u. f.). Er schmilzt mit den vorhandenen nicht reducirbaren Oxyden und den Silicaten zu einer glasigen Masse, einer Schlacke, verwandelt also z. B. die Bergart in eine flüssige Schlacke, und diese schützt das reducirte Metall vor Oxydation und befördert das Zusammengehen der reducirten Metalltheilchen zu einem Regulus.

Ausgedehnte Verwendung erleidet der Borax ferner zur Bereitung von Glasflüssen für die Porcellanmalerei und Glasmalerei, zu Glasuren, zu Email, zu Glas. Auch diese Verwendung gründet sich auf die Eigenschaft desselben, mit sehr verschiedenen Substanzen zu glasigen Massen zusammenzuschmelzen.

Beschränkt ist seine Benutzung als Arzneimittel und zur Darstellung von pharmaceutischen Präparaten. Auch wird er neuerdings als Conservirungsmittel, z. B. von Milch, verwandt.

Die Reinheit des Borax gibt sich im Allgemeinen schon im Aeussern zu erkennen. Die Krystalle müssen völlig farblos sein und sich im Wasser vollständig und klar lösen zu einer alkalischen Lösung. Die Lösung darf, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden, nicht durch Chlorbaryum gefällt werden (Schwefelsäuresalze), ferner nicht durch Silberlösung (Chloride) und durch kohlensaures Natrium (Erdsalze). Verwechselungen oder

Verfälschungen mit dem ähnlichen Alaun und dem Steinsalz werden dadurch leicht erkannt.

Der Gehalt an Natron lässt sich in dem Borax durch das alkalimetrische Verfahren ermitteln, weil die durch Normalschwefelsäure freigemachte Borsäure, in dem Zustande von Verdünnung, wie sie sich in der Lösung befindet, und namentlich, wenn die Lösung kalt ist, die Lackmustinctur nur weinroth färbt, die hellrothe Färbung also nicht eher zum Vorschein kommt, als bis ein geringer Ueberschuss an Schwefelsäure vorhanden ist, das Natron vollständig durch die Schwefelsäure neutralisirt ist. Man verwendet 3·1 g des Borax zur Prüfung, löst diese in kaltem Wasser, färbt die Lösung mit Lackmustinctur und lässt die Normalsäure einfliessen, bis sich eben die hellrothe Färbung einstellt. Aus den gefundenen Procenten Natron (1 ccm Säure = 1 Proc. Natron) berechnet man die Procente an Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$), indem man sie mit 6·16 multiplicirt. Nimmt man 4·75 g Borax zur Prüfung, so ergeben die verbrauchten Cubikcentimeter der Normalsäure, viermal genommen, unmittelbar den Gehalt an wasserhaltigem tetraborsaurem Natrium im Borax. — Wird eine Lösung von Borax mit einer hinreichenden Menge Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft, so bleiben Chlornatrium und Borsäure zurück. Man braucht also nur die Menge des Chlors im Rückstande zu bestimmen, um den Natrongehalt des Borax berechnen zu können (Schweizer). Wackenroder hat schon früher den Borax benutzt, um das Vorhandensein von Salzsäure in der Blausäure nachzuweisen.

Es ist oben gesagt worden, dass die Boraxlösung nicht concentrirter als 22° B. sein darf; es ist dies deshalb nöthig, weil nur dann beim Erkalten der vorstehend besprochene, der prismatische Borax, das tetraborsaure Natrium mit 10 Mol. Wasser krystallisirt. Macht man eine Boraxlösung von 30° B., so krystallisiren aus derselben, wenn ihre Temperatur auf 79° C. gesunken ist, regelmässige Octaëder [1]), welche tetraborsaures Natrium mit 5 Mol. Wasser sind, $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ (Moleculargewicht = 292; in 100: Natron 21·37, Bortrioxyd 47·81, Wasser 30·82). Dies Salz führt den Namen octaëdrischer Borax. Sobald sich die Lösung, aus welcher das Salz krystallisirt ist, auf 56° C. abgekühlt hat, muss man die Mutterlauge sogleich entfernen, weil nun prismatisches Salz anschiesst, und man muss dabei rasch und vorsichtig operiren, damit nicht kleine prismatische Krystalle niederfallen. Am besten ist es, die Mutterlauge durch weite Heber abzuziehen. Von den octaëdrischen Krystallen nimmt man die anhängende Lauge durch einen Schwamm weg, dann lässt man sie möglichst langsam erkalten, weil sie sonst Risse bekommen.

Der octaëdrische Borax ist härter und fester als der prismatische; bei längerem Liegen an der Luft wird er trübe, indem er sich in ein Aggregat von Krystallen des prismatischen Borax verändert. Er kann wie der letztere verwandt werden, mit dem er alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat, während er wegen des geringeren Wassergehalts diesem voransteht. Man soll ihn in Frankreich benutzen, bei uns kommt er nicht im Handel vor.

Wird 1 Mol. Borax mit 1 Mol. kohlensaurem Natrium geschmolzen,

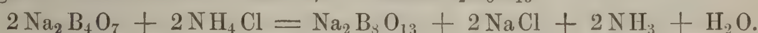
---

[1]) Nach A. Arzruni (Pogg. Ann. **158**, 250) gehören die Krystalle ihrem optischen Verhalten nach nicht dem regulären, sondern dem hexagonalen Systeme an.

so geht die Kohlensäure des letzteren Salzes weg und es entsteht neutrales borsaures Natrium, $NaBO_2$. Dadurch wurde Berzelius veranlasst, den Borax für ein zweifach saures Salz zu halten und das Aequivalent des Bors um die Hälfte zu erniedrigen. Die Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser liefert säulenförmige Krystalle von der Formel $NaBO_2 + 4H_2O$. Werden die Krystalle erhitzt, so schmelzen sie in dem Krystallwasser und geben, wenn dies verdampft, einen sehr voluminösen, blasigen Rückstand. Trocken und in Lösung nimmt das neutrale borsaure Natrium Kohlensäure aus der Luft auf; es entstehen kohlensaures Natrium und tetraborsaures Natrium. Mit Schwefel geschmolzen gibt das Salz eine Schwefelleber und auch die Lösung löst Schwefel auf unter Bildung von Schwefelleber. Wird Schwefelwasserstoff in die Lösung des Salzes geleitet, so entsteht Schwefelnatrium.

Schmilzt man Borax mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natrium, so zeigt die Menge der entweichenden Kohlensäure die Entstehung eines Salzes: $Na_6B_4O_9$, an, das aber nicht weiter untersucht ist (Arfvedson).

Wenn man eine Lösung von 1 Mol. Borax und 1 Mol. Salmiak anhaltend kocht, so bildet sich, unter Entweichen von Ammoniak und indem zugleich Chlornatrium entsteht, ein Salz $Na_2B_8O_{13}$:



$$2Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = Na_2B_8O_{13} + 2NaCl + 2NH_3 + H_2O.$$

Beim allmäligen Verdampfen der Lösung werden harte, milchweisse oder glasglänzende Krystallkrusten erhalten, welche der Formel $Na_2B_8O_{13} + 10H_2O$ entsprechen, vielleicht $2NaHB_4O_7 + 9H_2O$, saures tetraborsaures Natrium. Die Krystallkrusten sind in 5 bis 6 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich, und aus der Lösung scheiden verdünnte Säuren Borsäure ab. Da aus einer kalt bereiteten Lösung von Borax durch verdünnte Säuren keine Borsäure gefällt wird, so lässt dies Verhalten erkennen, dass die Krusten nicht ein Gemenge von Borsäure und Borax sind (Bolley[1]).

Laurent[2]) will aus einer mit Borsäure versetzten Lösung von Borax kleine Krystalle erhalten haben, in denen er auf 5 Aeq. Natron 24 Aeq. Borsäure und 22 Aeq. Wasser fand. Er gibt auch an, dass ein sechsfach saures Salz in Lösung, aber nicht in Krystallen zu erhalten sei.

Borsaures Natrium mit Fluornatrium. Die Verbindung $NaBO_2 + 3NaFl + 4aq.$ wird erhalten, wenn man die beiden Salze in dem betreffenden Verhältnisse in Wasser löst und die Lösung durch Verdunsten zum Krystallisiren bringt. Auf dieselbe Weise kann auch die Verbindung $Na_2B_4O_7 + 12NaFl + 22aq.$ dargestellt werden (Berzelius).

Kohlensaures Natrium, Natriumcarbonat, Dinatriumcarbonat. *Natrium carbonicum.* — Wasserfrei Na_2CO_3. — Moleculargewicht = 106. — In 100: Na_2O = 58·49, CO_2 = 41·51. — Krystallisirt (gewöhnliches) *Natrum carbonicum cryst.*, $Na_2CO_3 + 10H_2O$. — Moleculargewicht = 286. — In 100: Na_2O = 21·68, CO_2 = 15·38, H_2O = 62·94.

Von dem Vorkommen des kohlensauren Natriums in der Natur und von der fabrikmässigen Bereitung derjenigen Substanzen, aus denen man das reinere Salz erhält, wird später, unter Soda, die Rede sein.

---

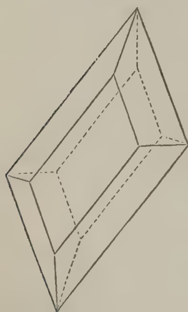
[1]) Ann. Chem. Pharm. 68, 122. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 76, 272.

Das kohlensaure Natrium des Handels ist entweder das in grossen farblosen Krystallen krystallisirte Salz mit 10 Mol. Wasser und heisst dann krystallisirte Soda oder krystallisirtes Sodasalz, oder aber es ist ein weisses, pulvriges, wasserleeres oder doch wasserarmes Salz und wird dann calcinirte Soda (gereinigte) oder calcinirtes Sodasalz genannt. Die Krystalle des ersteren Salzes sind rein, bis auf eine geringe Menge schwefelsauren Natriums oder Kochsalzes, welche von eingeschlossener oder aufgetrockneter Mutterlauge herrühren. Das Krystallisirtsein ist hier die Bürgschaft der Reinheit. Das pulverige Salz bietet diese Bürgschaft durch sein Aeusseres nicht; es ist auch, fast ohne Ausnahme, weniger rein als das krystallisirte und enthält in den schlechteren Sorten bedeutende Mengen von schwefelsaurem Natrium und Kochsalz, auch noch andere Salze und Einmengungen (s. unten).

Das wasserfreie kohlensaure Natrium wird durch Erhitzen des krystallisirten Salzes erhalten, jedoch ist die Bereitung auf diese Weise, wegen der Schmelzbarkeit des wasserhaltigen Salzes, eine sehr lästige Arbeit; man bedient sich deshalb zweckmässig zur Darstellung von reinem wasserfreiem Salze im Laboratorium des zweifach kohlensauren Natriums, welches, fabrikmässig bereitet, billig in den Handel kommt. Dasselbe entlässt beim Erhitzen die Hälfte der Kohlensäure und das Wasser ohne zu schmelzen, und bietet ausserdem den Vortheil, dass es sehr rein ist, oder doch, wegen seiner Schwerlöslichkeit, von den Spuren fremder Salze, die sich darin finden, sehr leicht durch Auswaschen befreit werden kann.

Das wasserfreie Natriumcarbonat ist weiss, undurchsichtig, hat ein specifisches Gewicht von 2·407 bei 20⁰ (Favre und Valson[1]), von 2·6459 (Karsten), 2·509 (Filhol) bei 0⁰, von 2·041 (Quincke[2]) beim Schmelzpunkte und schmilzt in mässiger Glühhitze, leichter als kohlensaures Kalium, indem es dabei, selbst im trocknen Kohlensäurestrome erhitzt, etwas Kohlensäure verliert (bis 1·75 Proc.), die es auch beim Erkalten im Kohlensäurestrome nicht ganz wieder aufnimmt (bis auf 0·54 Proc.[3]). Durch Wasserdampf wird aus dem schmelzenden Salze Kohlensäure ausgetrieben, indem Natriumhydroxyd entsteht.

Fig. 71.



Durch Auflösen in Wasser und Verdunsten entsteht das krystallisirte kohlensaure Natrium. Um dasselbe aus der käuflichen Soda (der krystallisirten oder der besten Sorte, der calcinirten) darzustellen, wird diese in heissem Wasser gelöst, die Lösung durch Absetzenlassen oder Filtriren geklärt und bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation hingestellt. Man erhält so Krystalle des Salzes mit 10 Mol. Wasser. Die Krystalle sind monokline, rhomboidale Prismen oder Doppelpyramiden mit bedeutend abgestumpften Spitzen, Fig. 71, und erlangen, wenn sie aus einer grösseren Menge der Lösung anschiessen, eine bedeutende Grösse. Zweckmässiger ist es, so zu verfahren, wie bei der Reinigung des Salpeters

---

[1]) Compt. rend. **77**, 559. — [2]) Pogg. Ann. **138**, 141. — [3]) Jacquelain, Ann. chim. phys. [3] **32**, 205; Scheerer, Ann. Chem. Pharm. **116**, 134; Mallard, Ann. chim. phys. [4] **28**, 86.

gelehrt worden (S. 139), nämlich die Bildung grösserer Krystalle durch Stören der Krystallisation, d. h. durch mässiges Rühren, zu verhindern, und das erhaltene körnig krystallinische Salz in einem passenden Gefässe (grossen Trichter u. s. w.) auszuwaschen.

Das Salz schmeckt alkalisch, laugenartig, hat ein specifisches Gewicht von 1·4402 bei 16° (Stolba), verwittert an der Luft sehr schnell durch Verlust an Wasser und schmilzt bei 34°, nach Mulder bei 32·5° im Krystallwasser. Setzt man das Erhitzen des geschmolzenen Salzes fort, so scheidet sich beim Verdampfen des Wassers pulverig krystallinisches Salz mit 2 Mol. Wasser (J. Thomsen[1]) aus — bei einiger Vorsicht erhält man kleine vierseitige Prismen —, und wenn endlich die Masse eingetrocknet und stärker erhitzt wird, so hinterbleibt wasserfreies Salz.

Das Salz mit 2 Mol. Krystallwasser verliert schon an trockner Luft 1 Mol. desselben, so dass Salz mit 1 Mol. H_2O hinterbleibt; dies findet sich auch natürlich als Thermonatrit und bildet Krystalle des rhombischen Systems.

Wie das Glaubersalz, das krystallisirte schwefelsaure Natrium mit 10 Mol. Wasser, kann das krystallisirte kohlensaure Natrium mit 10 Mol. Wasser nur bis zu einer bestimmten Temperatur in Lösung bestehen, nach Payen[2]) bis 36° C., nach Löwel[3]) bis 38° C. Bei dieser Temperatur besitzt es die grösste Löslichkeit, werden, nach Payen, 833 Thle. des Salzes von 100 Thln. Wasser gelöst. Erhitzt man diese Lösung, so trübt sie sich, durch Ausscheidung des Salzes mit 2 Mol. Wasser, dessen Löslichkeit geringer ist, so dass bei 104° C. nur so viel wasserfreies Salz in Lösung sich befindet, als 445 Thln. des Salzes mit 10 Mol. Wasser entspricht. Bei 14° C. nehmen 100 Wasser 60·4 Thle. des letzteren Salzes auf. Nach Löwel kommen in gesättigten Lösungen auf 100 Thle. Wasser folgende Mengen:

	wasserfreies Salz	krystallisirtes Salz
bei 0° . .	6·97 Thle.	21·33 Thle.
„ 10 . .	12·06 „	40·94 „
„ 15 . .	16·20 „	63·20 „
„ 20 . .	21·71 „	92·82 „
„ 25 . .	28·50 „	149·13 „
„ 30 . .	37·24 „	273·64 „
„ 38 . .	51·67 „	1142·17 „
„ 104 . .	45·47 „	539·63 „

Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser

bei 0° . . .	7·1 Thle.	bei 25° . . .	28·0 Thle.
„ 5 . . .	9·5 „	„ 30 . . .	38·1 „
„ 10 . . .	12·6 „	„ 32 . . .	46·6 „
„ 15 . . .	16·5 „	„ 32·5 . . .	59·0 „
„ 20 . . .	21·4 „		

wasserfreies Natriumcarbonat. Ueber 32·5°, nach Mulder der Schmelzpunkt des Salzes, sinkt die Löslichkeit und es lösen sich zwischen 34 und 79° C. stets 46·2 Thle. desselben in 100 Thln. Wasser; bei höherer Tem-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2042. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 94, 128. — [3]) Daselbst 80, 223.

peratur sinkt die Löslichkeit noch mehr, indem dann 100 Thle. Wasser lösen:

bei	80°	46·1 Thle.
„	85	45·9 „
„	90	45·7 „
„	95	45·6 „
„	100	45·4 „
„	105	45·1 „

wasserfreies Salz.

Das specifische Gewicht einer Lösung von Natriumcarbonat ist nach Gerlach[1]) bei 15°:

Procentgehalt	Specifisches Gewicht bei einem Procentgehalte		Procentgehalt	Specifisches Gewicht bei einem Procentgehalte
	an Na_2CO_3	an $Na_2CO_3 + 10H_2O$		an $Na_2CO_3 + 10H_2O$
1	1·0105	1·004	20	1·078
2	1·0210	1·008	21	1·082
3	1·0315	1·012	22	1·086
4	1·0420	1·016	23	1·090
5	1·0525	1·020	24	1·094
6	1·0631	1·023	25	1·099
7	1·0737	1·027	26	1·103
8	1·0843	1·031	27	1·106
9	1·0959	1·035	28	1·110
10	1·1057	1·039	29	1·114
11	1·1165	1·043	30	1·119
12	1·1274	1·047	31	1·123
13	1·1384	1·050	32	1·126
14	1·1495	1·054	33	1·130
15	—	1·058	34	1·135
16	—	1·062	35	1·139
17	—	1·066	36	1·143
18	—	1·070	37	1·147
19	—	1·074	38	1·150

Die gesättigte Lösung siedet bei 105° (Mulder); der Gefrierpunkt von Lösungen verschiedener Concentration sinkt nicht proportional der gelösten Menge Salz[2]).

Eine heiss bereitete Lösung des kohlensauren Natriums kann nach dem Erkalten übersättigt bleiben und unter gewissen Umständen ein Salz mit

[1]) Zeitsch. anal. Chem. 8, 279. — [2]) Vergl. de Coppet, Ann. chim. phys. (4) **23**, 366; **24**, 545; auch Despretz, Pogg. Ann. **41**, 492; Rüdorff, Pogg. Ann. **122**, 342; **145**, 601.

7 Mol. Wasser in zwei verschiedenen Krystallformen geben. Beide Formen des Salzes haben ungleiche Löslichkeit und beide sind löslicher als das Salz mit 10 Mol. Wasser (Loewel[1]). Eines dieser Salze ist dasjenige, welches Thomson bei warmer Witterung aus einer Lösung von kohlensaurem Natrium erhielt, und von welchem er sagt, dass es 8 Mol. Wasser enthalten habe. Erhitzt man in einem Kolben eine heiss gesättigte Lösung von Natriumcarbonat so lange, bis sich eine nicht zu kleine Menge des Salzes mit 1 Mol. H_2O ausgeschieden, lässt verschlossen erkalten, bis sich Krystalle gebildet haben und überschichtet die Lösung mit vorher auf 45^0 erwärmtem Weingeist von 0·835 specif. Gew., so entstehen nach 4- bis 5tägigem Stehen bei 16 bis 22^0 die Krystalle der einen Modification als klare, durchsichtige Rhomboëder, welche ausserhalb der Mutterlauge rasch weiss werden, sich erwärmen und durch Krystallisation der eingeschlossenen Mutterlauge in das Salz mit 10 Mol. H_2O übergehen. In der zweiten Modification wird das Salz mit 7 Mol. H_2O beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung von Natriumcarbonat in verkorkten Flaschen (zwischen 0 und 23^0) erhalten, wobei meistens die Krystalle auf solchen der vorhergehenden Modification aufsitzen. Mitunter bilden sich auch Krystalle dieser Modification beim Erkalten einer Lösung von 4 bis 5 Thln. des Salzes mit 10 Mol. H_2O in 1 Thle. Wasser an freier Luft bei 25^0, oder beim Schmelzen des Salzes mit $10\,H_2O$ bei 40 bis 41^0 und Abkühlen. Nach dem Absetzen des Salzes mit 1 Mol. H_2O krystallisirt aus der über diesem Salze erkaltenden Lösung das Salz mit $7\,H_2O$ in der zweiten Modification. Es bildet nach Rammelsberg und Marignac gewöhnlich rechtwinklige, vierseitige Tafeln des rhombischen Systems, die an der Luft trübe werden und in gewöhnliches Natriumcarbonat übergehen. Das specifische Gewicht ist 1·51. Das an der Luft verwitterte, zerfallene, gewöhnliche kohlensaure Natrium soll 5 Mol. Wasser enthalten, und zweifach kohlensaures Natrium soll in feuchter Luft ebenfalls zu dem Salze: $Na_2CO_3 + 5\,aq.$ werden (Schindler). Otto hält es für wahrscheinlicher, dass der Wassergehalt nach dem Feuchtigkeitszustande der Luft verschieden ist. Nach Berzelius erhält man das Salz mit 5 Mol. H_2O beim Schmelzen von gewöhnlichem Natriumcarbonat und Abgiessen der Flüssigkeit, aus welcher es über 33^0 krystallisirt. Ein Salz mit 6 Mol. H_2O krystallisirt nach Mitscherlich[2]) aus der Lösung von Einfach-Schwefelnatrium an der Luft oder aus einem Gemische der Lösungen von kohlensaurem Kalium und Kochsalz. Schickendanz[3]) beschreibt noch ein Salz mit 3 Mol. H_2O, welches sich als Efflorescenz an trocknen Stellen der Flussbette der Cordillerenflüsse gebildet hatte.

Die Krystalle mit 17·7 Proc. Wassergehalt, welche Haidinger bei 25 bis 35^0 C. erhielt, sind doch wohl das früher erwähnte Salz mit 1 Mol. Wasser (14·5 Proc.). — Bei sehr niederer Temperatur, nämlich bei -20^0 C., liefert eine Lösung von kohlensaurem Natrium Krystalle mit 15 Mol. Wasser, welche beim Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung des gewöhnlichen Salzes (mit 10 Mol. Wasser) annehmen (Jacquelin[4]).

Das kohlensaure Natrium wird jetzt für die meisten Zwecke verwendet, für welche man früher das kohlensaure Kalium benutzte, nämlich in allen

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) **33**, 353. — [2]) Pogg. Ann. **8**, 441. — [3]) Ann. Pharm. **155**, 359. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 241.

Fällen, wo es gleichgültig ist, welches Alkali man anwendet. Es dient zur Bereitung von Natronlauge (zum Büken und zur Seifenfabrikation), zur Fabrikation von Glas, zur Darstellung verschiedener Natriumsalze. Auch in den Laboratorien ist es meistens an die Stelle des kohlensauren Kaliums getreten, weil es wohlfeiler ist und weil es leichter in reinem Zustande, namentlich frei von Kieselsäure erhalten werden kann, was wichtig für die Benutzung bei Analysen.

Für alle technischen Verwendungen ist das kohlensaure Natrium des Handels ohne Weiteres brauchbar und auch in den Laboratorien reicht man mit demselben in der Regel aus, z. B. bei Fällungen, wo der Gehalt an schwefelsaurem Natrium und Kochsalz zugleich ausgewaschen wird mit dem bei der Fällung entstehenden schwefelsauren Natrium und Kochsalz oder anderen Salzen. Das krystallisirte Salz ist, wie oben gesagt, reiner als das pulverige calcinirte Salz, aber die Preise beider Salze stehen nicht im Verhältnisse ihres Gehalts an kohlensaurem Natrium, das krystallisirte ist für gleichen Gehalt viel theurer als das calcinirte. Es ist daher stets vortheilhafter, das letztere anzuwenden, in Fällen, wo die geringere Reinheit der Anwendung nicht entgegensteht. Sollte vorhandenes schwefligsaures Natrium nachtheilig sein, so beseitigt man es leicht durch etwas Chlorwasser.

Das in den Apotheken für arzneiliche Anwendung vorkommende *Natrum carbonicum* darf, wenn es *crystallisatum* ist, nicht verwittert sein und muss mit Wasser eine völlig klare Lösung geben. Die Lösung, mit Salpetersäure augesäuert, darf nicht gefällt werden durch Lösungen von salpetersaurem Silber und Chlorbaryum (Chloride und Schwefelsäure-Salze); geringe Trübung ist zu übersehen. Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium dürfen die mit Salzsäure angesäuerte oder neutralisirte Lösung nicht verändern (Eisen, Kupfer). Die käufliche krystallisirte Soda ist etwas weniger rein und die calcinirte Soda noch unreiner, in den schlechteren Sorten sehr unrein. Den Grad der Reinheit erkennt man annähernd aus der Stärke der Niederschläge, welche in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Lösungen von salpetersaurem Silber und Chlorbaryum hervorgebracht werden. Aetznatron, das in der calcinirten Soda oft vorkommt, wird daran erkannt, dass eine Lösung derselben, mit einer Lösung von Chlorbaryum im Ueberschusse vermischt, nicht neutral wird, sondern alkalisch bleibt. Schwefligsaures Natrium, das sich in der calcinirten Soda ebenfalls häufig findet, giebt sich beim Ansäuern der Lösung durch den Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen. Erdige Substanzen bleiben beim Lösen in Wasser zurück. Von der Ermittelung des Gehalts an alkalischem Natron durch das alkalimetrische Verfahren wird unten, bei Soda die Rede sein.

Ein Gemisch von gleichen Molecülen kohlensaurem Natrium und kohlensaurem Kalium ist leichter schmelzbar als jedes der Salze für sich, erleidet deshalb zweckmässig Anwendung beim Aufschliessen der Silicate und dergleichen über der Lampe. Man erhält ein solches Gemisch sehr rein durch Verkohlen des weinsauren Natrium-Kaliums, des *Sal Seignettae*, Auslaugen der Kohle und Eindampfen der Lauge zur Trockne. Man muss diese Operationen in Silbergefässen ausführen.

Ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium, entsprechend der Formel $K_2CO_3 + 2Na_2CO_3 + 18H_2O$, entsteht,

wenn man kohlensaures Natrium in einem beträchtlichen Ueberschusse in einer Lösung von kohlensaurem Kalium löst und die Lösung abdampft. Es wurde zuerst in einer Blutlaugensalzlösung bemerkt, bildet deutliche, leicht lösliche Krystalle, die bei 40° C. im Krystallwasser schmelzen und beim Umkrystallisiren aus Wasser sich zersetzen. Ein Doppelsalz von anderer Zusammensetzung ist S. 211 erwähnt worden.

Zweifach kohlensaures Natrium, Mononatriumcarbonat, Natriumbicarbonat; *Natrum bicarbonicum.* — Formel $NaHCO_3$. — Moleculargewicht 84. — In 100: $Na_2O = 36{\cdot}90$, $CO_2 = 52{\cdot}39$, $H_2O = 10{\cdot}71$.

Das Salz wird durch Einwirkung von Kohlensäure auf neutrales kohlensaures Natrium erhalten.

Leitet man Kohlensäuregas in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natrium, so scheidet sich das zweifach kohlensaure Natrium als krystallinisches Pulver aus, weil es weniger löslich ist als das neutrale Salz. Leitet man das Gas in einen Raum, worin sich die Lösung des neutralen Salzes auf flachen Gefässen befindet, oder lässt man die Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas stehen, so krystallisirt allmälig das zweifachsaure Salz aus. — Setzt man Krystalle des neutralen Salzes $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$ der Einwirkung eines Stromes Kohlensäuregas aus, oder bringt man sie in Kohlensäuregas, so entsteht ebenfalls zweifachsaures Salz. Da die Krystalle des neutralen Salzes 9 Mol. Wasser mehr enthalten, als das zweifachsaure Salz zu seiner Bildung braucht, so tritt dabei das überschüssige Wasser aus und fliesst als gesättigte Salzlösung ab. Das zweifachsaure Salz resultirt so in hohlen Afterkrystallen, in Krystallkrusten von der Form des neutralen Salzes; es erhält sich nämlich bei der Umwandlung des neutralen Salzes in das zweifachsaure Salz die Form des ersteren, aber aus dem Inneren der Krystalle fliesst die Salzlösung ab. Man erkennt die vollständige Umwandlung daran, dass die Krystalle die glasige Beschaffenheit verlieren, milchweiss, trübe werden, zu einem Aggregate von kleinen Krystallen des zweifachsauren Salzes. Dies ist, so erhalten, recht rein, auch wenn das neutrale Salz nicht völlig frei war von schwefelsaurem Natrium und Kochsalz, weil diese Salze in die ablaufende Lösung übergehen. — Berzelius empfahl, das krystallisirte neutrale Salz, zerrieben, mit so viel des trocknen Salzes zu mengen, dass der Wassergehalt des Gemenges der des zweifachsauren Salzes werde, also 1 Mol. krystallisirtes Salz mit 9 Mol. trocknem Salze, das ist: 1 Thl. des ersteren mit 3 Thln. des letzteren oder mit 4 Thln. an der Luft zerfallenem Salze. Das Kohlensäuregas wird von diesem Gemenge lebhaft, unter Wärmeentwickelung absorbirt und die Absorption ist beendet, wenn diese aufhört. Das Product bildet milchweisse, krystallinische Massen. Wegen der Umständlichkeit des Trocknens des neutralen Salzes hat Berzelius' Vorschlag nicht viel Anwendung gefunden.

Da das zweifach kohlensaure Natrium jetzt in höchst bedeutenden Mengen im Grossen dargestellt wird und sehr billig in den Handel kommt, so findet die Darstellung desselben in den Laboratorien und Apotheken überhaupt im Kleinen, so gut wie nicht mehr statt [1]). Am billigsten lässt sich das Salz da bereiten, wo Kohlensäuregas der Erde entströmt,

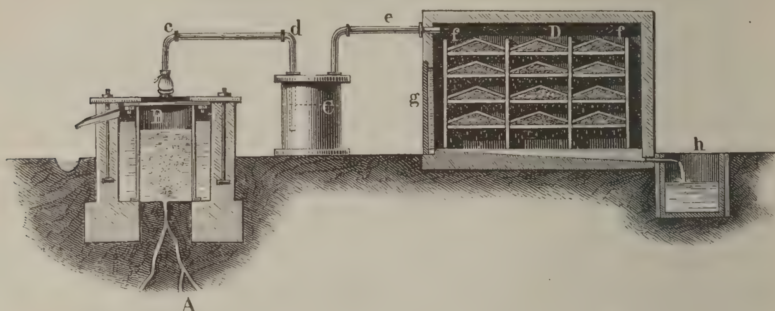
---

[1]) Einen Apparat dazu beschreibt Mohr in seiner pharmaceutischen Technik.

z. B. an kohlensäurereichen Mineralquellen, in Dunsthöhlen, wo also Kohlensäuregas unentgeldlich zu Gebote steht.

Fig. 72 zeigt die einfache Vorrichtung, welche an Mineralquellen in Anwendung kommen kann. Die Quelle *A* wird gefasst, das ist, mit

Fig. 72.



einem Mauerwerke umgeben. In der auf diese Weise entstehenden Cisterne wird eine Glocke *B* sicher befestigt, in welcher sich das Kohlensäuregas ansammelt, während das Wasser der Quelle durch ein seitliches Ueberlaufsrohr aus der Cisterne abfliesst. Aus der Glocke tritt das Gas, durch das Rohr *cd*, in ein Zwischengefäss *C*, worin sich etwas Wasser befindet, und aus diesem in die Absorptionskammer *D*, worin das zu sättigende kohlensaure Natrium auf Hürden ausgebreitet ist, welche auf einem Gestelle *ff* übereinander stehen. Wendet man das kohlensaure Natrium krystallisirt an, so schützt man jede untere Hürde durch eine Art von Dach aus dünnem Metallblech vor der abtröpfelnden Lauge (siehe oben). Die Lauge fliesst aus dem Boden der Kammer, der deshalb sorgfältig mit Steinplatten oder Backsteinen ausgelegt ist, und sammelt sich in dem mit Blei ausgekleideten hölzernen Behälter *h* an. Aus der ersten Absorptionskammer geht das Kohlensäuregas in eine zweite und so fort durch mehre Kammern, und wenn das Salz der ersten Kammer gesättigt ist, wird diese entleert und sogleich wieder frisch gefüllt. Diese frisch gefüllte Kammer wird nun aber in der Reihenfolge die letzte, während die zweite zur ersten wird.

Das gesättigte Salz wird in gleichen Kammern auf Hürden getrocknet, am besten durch einen Strom Kohlensäuregas, das man zuerst durch Erkälten von dem grössten Theil der Feuchtigkeit befreit und hierauf bis auf 40° C. erwärmt hat.

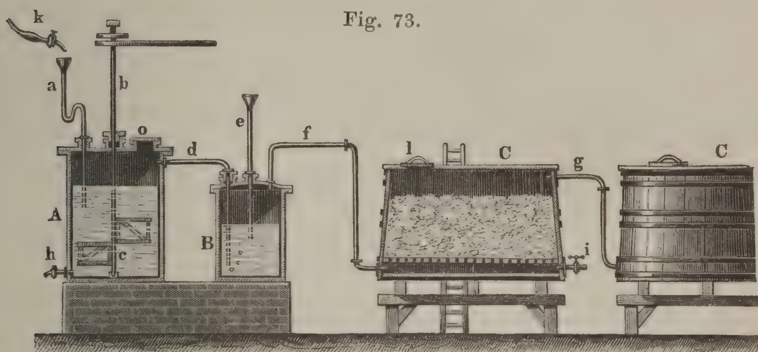
Es versteht sich von selbst, dass anstatt des krystallisirten Salzes auch das oben erwähnte Gemisch aus krystallisirtem und wasserfreiem Salze genommen werden kann, und dass dann die Absorption rascher erfolgt. Eine Ursache, weshalb man dies Gemisch seltener oder nicht anwendet, ist schon oben angegeben worden; es kommt noch hinzu, dass bei grösseren Massen die Wärmeentwickelung sich bis zur Zersetzung des Präparats steigern kann.

Früher wurde die Fabrikation des zweifach kohlensauren Natriums häufig mit der Fabrikation von Bittersalz oder *Magnesia alba* (basisch kohlensaures Magnesium) verbunden. Entwickelt man nämlich Kohlen-

säuregas mittelst Schwefelsäure aus Magnesit (natürliches kohlensaures Magnesium), so kann aus dem Rückstande Bittersalz dargestellt oder aus der Lösung desselben *Magnesia alba* gefällt werden. Jetzt, wo das Bittersalz so billig aus Kieserit hergestellt wird, ist diese Methode nicht mehr lohnend, so dass man die Kohlensäure durch Zersetzung von Kalkstein mittelst Salzsäure entwickelt. Ein dazu dienender Apparat ist in Fig. 73 abgebildet.

Der zerkleinerte Kalkstein wird, mit Wasser angerührt, durch die Oeffnung *o* in das Gasentwickelungsgefäss *A* gegeben. Dies ist von Guss-

Fig. 73.



eisen, mit Blei ausgefüttert, mit der Eingussröhre *a* für die Salzsäure und dem Rührwerke *bc* versehen. Die Salzsäure ist meistens sehr verdünnt und fliesst durch den Hahn *k* aus einem Reservoir in das Eingussrohr. Die entwickelte Kohlensäure tritt durch das Rohr *d* in das Waschgefäss *B*, an welchem sich das Trichterrohr und Sicherheitsrohr *e* befindet, und gelangt dann durch das Rohr *f* unter den Siebboden des hölzernen Gefässes *C*, das mit Krystallen von neutralem kohlensauren Natrium angefüllt ist. Zum Einfüllen dient das Mannloch *l*. Das überschüssige Gas wird in ein zweites Absorptionsgefäss geleitet. Die aus *CC* ablaufenden Laugen werden durch den Hahn *i* abgelassen und verdampft. Der Inhalt des Gasentwickelungsgefässes wird so oft als erforderlich erneuert; man zapft ihn durch den Hahn *h* ab. Zweckmässiger noch lässt man die Chlorcalciumlauge durch ein Ueberlaufrohr ablaufen und continuirlich Salzsäure so zufliessen, dass sie sich so gut wie ganz mit Kalk sättigt, bevor sie zu dem Ueberlaufrohre gelangt. Namentlich solche Sodafabriken befassen sich mit der Darstellung von Bicarbonat, bei welchen die als Nebenproduct erhaltene Salzsäure in Folge der Ofeneinrichtung sehr verdünnt ist. Die durch Brennen des Kalks oder durch Verbrennen von Cokes entstehende Kohlensäure ist zur Darstellung des Bicarbonats wenig geeignet.

Fig. 74.



Das zweifach kohlensaure Natrium krystallisirt in geschobenen vierseitigen (monoklinen) Tafeln (Fig. 74); es schmeckt sehr schwach alkalisch und reagirt auch auf rothes Lackmuspapier schwach alkalisch. Das specifische Gewicht ist nach Buignet 2·163,

nach Stolba 2·2208 bei 16⁰. In trockner Luft hält es sich unverändert, in feuchter Luft entlässt es allmälig Kohlensäure; es soll $Na_2CO_3 + 5H_2O$ entstehen. Beim Erhitzen gibt es Kohlensäure und Wasser gleichzeitig ab und es bleibt neutrales Salz, das auf diese Weise sehr bequem wasserfrei und rein erhalten werden kann.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist von Poggiale ermittelt worden. 100 Theile Wasser lösen:

bei 0° C.	8·95 Theile	bei 40° C.	13·35 Theile
„ 10° „	10·04 „	„ 50° „	14·45 „
„ 20° „	11·15 „	„ 60° „	15·57 „
„ 30° „	12·24 „	„ 70° „	16·69 „

Eine genauere Tabelle hat Dibbits[1]) aus seinen sehr sorgfältig angestellten Versuchen berechnet:

100 Theile Wasser lösen					
bei	Theile $NaHCO_3$	bei	Theile $NaHCO_3$	bei	Theile $NaHCO_3$
0°	6·90	21°	9·75	42°	13·05
1	7·00	22	9·90	43	13·20
2	7·10	23	10·05	44	13·40
3	7·20	24	10·20	45	13·55
4	7·35	25	10·35	46	13·75
5	7·45	26	10·50	47	13·90
6	7·60	27	10·65	48	14·10
7	7·70	28	10·80	49	14·30
8	7·85	29	10·95	50	14·45
9	8·00	30	11·10	51	14·65
10	8·15	31	11·25	52	14·85
11	8·25	32	11·40	53	15·00
12	8·40	33	11·55	54	15·20
13	8·55	34	11·70	55	15·40
14	8·70	35	11·90	56	15·60
15	8·85	36	12·05	57	15·80
16	9·00	37	12·20	58	16·00
17	9·15	38	12·35	59	16·20
18	9·30	39	12·50	60	16·40
19	9·40	40	12·70		
20	9·60	41	12·90		

[1]) J. pr. Chem. [2] **10**, 417; Dingl. pol. J. **216**, 163.

Das specifische Gewicht einer bei 16⁰ gesättigten Lösung ist nach Stolba [1]) 1·06904. Bei 70⁰ C. wird die Lösung zersetzt, es entweicht Kohlensäure und sie enthält anderthalbkohlensaures Natrium. Auch wenn die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, geht Kohlensäure weg, deshalb reagirt sie, auf Curcumapapier eintrocknend, alkalisch. Im Vacuum verliert die Lösung 13·94 CO_2, also $^1/_4$ der sämmtlichen Kohlensäure. Die kalt bereitete Lösung fällt Calcium- und Magnesiumsalze nicht.

Alkalimetrisch geprüft — man nimmt zur Prüfung 3·1 g oder 1·55 g (siehe Soda) — sollte der Gehalt an Natron in dem zweifachkohlensauren Natrium zu 37 Proc. gefunden werden, aber man findet in dem im Handel vorkommenden Salze gewöhnlich 40 Proc. Natron, weil es etwas neutrales Salz enthält. Auch mittelst eines der verschiedenen Apparate zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure lässt sich der Gehalt an Kohlensäure in dem Salze ermitteln und erkennen, ob es frei von neutralem Salze ist. Wendet man zum Versuche 1·91 g des Salzes an, so zeigt jedes Centigramm Kohlensäure, welches entweicht, 1 Proc. zweifachkohlensaures Natrium an (s. Kohlensäure). Ist das Salz frei von neutralem Salze, so reagirt es, mit kaltem Wasser übergossen, nicht alkalisch auf eingetauchtes Curcumapapier, und so bringt seine kalte Lösung in einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, in einer concentrirten Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der bald roth wird. Nach Hager wendet man am besten Calomel (Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2) zur Prüfung an. Mischt man 0·5 g desselben mit 1 g Bicarbonat und 1·5 g Wasser und schüttelt, so schwärzt sich dasselbe im Laufe eines Tages bei Abwesenheit des einfach sauren Salzes nicht, bei Anwesenheit desselben wird das Gemisch mehr oder weniger grau. Die weit grössere Löslichkeit des neutralen Salzes gibt übrigens ein sehr einfaches Verfahren an die Hand, das saure Salz davon zu befreien. Man hat nur nöthig, durch dies, nachdem es zerkleinert worden, Wasser hindurchsickern zu lassen, in einem grossen Trichter oder einem anderen passenden Apparate, bis das Ablaufende nicht mehr alkalisch reagirt.

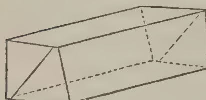
Es giebt wenige Salze, welche eine so ausgedehnte und allgemeine Anwendung erleiden wie das zweifach kohlensaure Natrium. Es wird in grosser Menge bei der Darstellung der künstlichen Mineralwässer und als Material für die Entwickelung der Kohlensäure in den sogenannten Gaskrügen benutzt. 1 g des Salzes giebt, mit einer Säure vollständig zersetzt, 260 ccm Kohlensäuregas von 0⁰, etwa 270 ccm von mittlerer, gewöhnlicher Temperatur. — Es ist ein Bestandtheil des Brausepulvers, des *Soda powder* der Engländer. Ein Gemisch von 5 Thln. des zerriebenen trocknen Salzes und 3 Thln. zerriebener Weinsäure giebt ein vortreffliches Brausepulver. Man lässt das angefertigte Gemisch einige Zeit an trockner Luft liegen und bewahrt es dann lose in Papier oder Schachteln auf, nicht in dicht schliessenden Glasgefässen, in denen es sehr bald Kohlensäure verliert und zusammenbackt. — Auch unmittelbar wird es als Medicament gegen Verdauungsbeschwerden und krankhafte Säurebildung angewandt. Es fehlt jetzt wohl in keinem Haushalte und dient hier nicht allein als Arzneimittel, sondern überhaupt als Mittel, Säuren abzustumpfen, z. B. in der Milch, säuerlich gewordenen Speisen u. s. w.

---

[1]) J. pr. Chem. **97**, 503.

Anderthalbkohlensaures Natrium. — Formel $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$ oder $Na_2CO_3 + 2HNaCO_3 + 3H_2O$. — Moleculargewicht = 328. — In 100: Na_2O = 37·80, CO_2 = 40·25, H_2O = 21·95. — Das Salz kommt als Ablagerung und in dem Wasser einiger Seen in Afrika vor, besonders in der Provinz Sukena ohnweit Fezzan, von wo es unter dem Namen Trona ausgeführt wird. Es findet sich ferner in Amerika, bei Merida in Venezuela, auf dem Boden eines Sees und heisst hier Urao (siehe Soda). Man erhält das Salz beim Erkalten einer eingekochten Lösung des zweifachsauren Salzes, auch wenn man auf eine Lösung von 10 Thln. neutrales Salz und 15 Thln. zweifachsaures Salz in 190 Thln. Wasser, vorsichtig Weingeist giesst; es krystallisirt dann an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, während am Boden des Gefässes neutrales und zweifach kohlensaures Natrium anschiessen (Winkler).

Fig. 75.



Das anderthalbkohlensaure Natrium bildet kleine durchsichtige, 2- und 1 gliedrige Prismen, Fig. 75, die an der Luft nicht verwittern, beim Erwärmen aber die Kohlensäure leichter entlassen, als das zweifach saure Salz. Es ist leichter löslich in Wasser als dies, 100 Thle. Wasser lösen

bei	0° . .	12·63 Thle.	bei	60° . .	29·68 Thle.
„	10° . .	15·50 „	„	70° . .	32·55 „
„	20° . .	18·30 „	„	80° . .	35·80 „
„	30° . .	21·15 „	„	90° . .	38·63 „
„	40° . .	23·95 „	„	100° . .	41·59 „
„	50° . .	26·78 „			

wasserfrei gedachtes Salz $2Na_2O, 3CO_2$.

Das natürliche Salz wird wie Soda verwandt; die Eingeborenen mischen es dem Tabak bei, namentlich wenn derselbe als Käumittel dienen soll.

Soda. — Der Name Soda dient zur Bezeichnung gewisser Substanzen, deren specielle Zusammensetzung nach der Art und Weise der Gewinnung oder Bereitung sehr verschieden ist, in denen allen aber kohlensaures Natrium den wesentlichen Bestandtheil ausmacht. Man kann sagen, dass die Soda zu dem reinen kohlensauren Natrium in derselben Beziehung steht, in welcher Pottasche und Holzasche zu dem reinen kohlensauren Kalium stehen.

Während die Asche der Binnenlandpflanzen von Alkalisalzen vorzugsweise Kaliumsalze enthält, kommen in der Asche der Strandpflanzen, das heisst, der in der Nähe des Meeres wachsenden Pflanzen, so wie in der Asche der an anderen Salzwässern und auf kochsalzhaltigem Boden wachsenden Pflanzen, neben Kaliumsalzen zugleich Natriumsalze vor, oft in beträchtlicher Menge, bisweilen sogar überwiegend. Manche Pflanzen sind geradezu auf einen kochsalzhaltigen Boden angewiesen, gedeihen nur in solchem, also in der Nähe des Meeres, der Salzseen u. s. w. Man nennt sie Salzpflanzen; sie gehören den Gattungen: *Salsola*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Statice*, *Mesembryanthemum*, *Chenopodium* an. Auch die im Meere selbst wachsenden Pflanzen, z. B. die Tangarten (Fucusarten) gehören begreiflich zu den Salzpflanzen.

Man sammelt die genannten, am Meeresstrande wachsenden, ja hier angebauten Pflanzen, trocknet sie und verbrennt sie in Gruben. Bei der hohen Temperatur sintert die Asche, weil sie reich ist an schmelzbaren Natriumsalzen, besonders auch an Kochsalz, zu einer dichten, steinharten Masse zusammen, schmilzt auch wohl. Wenn die Gruben durch fortwährendes Nachwerfen von Pflanzen gefüllt sind und der Inhalt erkaltet ist, wird er zerschlagen und als Soda in den Handel gebracht. Auf ähnliche Weise werden die zur Zeit der Ebbe am Ufer gesammelten und getrockneten Seepflanzen (Tangarten, Fucusarten) verbrannt.

Diese Soda, natürliche Soda genannt, zum Unterschiede von der unten zu erwähnenden künstlichen, ist also die geschmolzene Asche der Strandpflanzen oder Seepflanzen. Sie enthält ausser den anorganischen Verbindungen, welche in den Pflanzen selbst vorkommen, wie Chlornatrium und Chlorkalium, schwefelsaures Natrium und Kalium, phosphorsaures Calcium u. a. und ausser dem kohlensauren Natrium und dem kohlensauren Calcium, welche durch Zerstörung der Salze der organischen Säuren, z. B. der Oxalsäure, entstanden sind, Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, welche bei dem Einäschern durch Einwirkung der Kohle auf die Schwefelsäure-Salze sich gebildet haben. Auch unterschwefligsaures Natrium, das aus dem Schwefelnatrium durch Oxydation entstanden ist, findet sich darin, sowie kohlige und erdige Theile.

Da der Gehalt der verschiedenen Strandpflanzen und Seepflanzen an Verbindungen des Natrons mit organischen Säuren ebenso verschieden ist, wie der Gehalt der verschiedenen Binnenlandpflanzen an Verbindungen des Kalis mit organischen Säuren, so wird auch die Soda, je nach den zur Darstellung angewandten Pflanzen eine verschiedene Menge von kohlensaurem Natrium enthalten. Die beste der in den Handel kommenden Sorten von natürlicher Soda wird in Spanien aus *Salsola Soda* gewonnen, die man dazu an der Küste cultivirt. Sie führt den Namen Barilla, oder, von dem Ausfuhrhafen, Alicante-Soda, und enthält in der ersten Qualität 25 bis 30 Proc. kohlensaures Natrium. Auch an der französischen Küste des Mittelmeeres fabricirt man Soda, so um Narbonne aus der cultivirten *Salicornia annua* das Salicor, welches bis 15 Proc. kohlensaures Natrium enthält, und zwischen Aigues-mortes und Frontignan aus verschiedenen Strandpflanzen die Blanquette, worin sich 3 bis 8 Proc. kohlensaures Natrium finden. Die in Schottland und Irland aus verschiedenen Tangarten (Fucusarten) bereitete Soda, welche den Namen Kelp führt, enthält sehr unbedeutende Mengen von kohlensaurem Natrium, vorzüglich viel Kochsalz, und wird fast nur wegen ihres Gehaltes an Kaliumsalzen und an Jod dargestellt; dasselbe gilt im Allgemeinen von der Varec-Soda, welche man aus gleichem Materiale in der Normandie gewinnt (s. Jod). Eine ausgezeichnete, an kohlensaurem Natrium sehr reiche Soda bereiten auch die Bewohner der ganz von Natronsalzen (Kochsalz und Glaubersalz) durchdrungenen Araxes-Ebene durch Verbrennen der *Salsola Soda* und anderer Sodapflanzen, die sie sehr gut auszuwählen verstehen (Abich[1]).

Für die Technik ist die Pflanzensoda jetzt nur noch von untergeordneter Bedeutung, doch wurden im Jahre 1834 noch 12000 Tonnen

---

[1]) J. pr. Chem. 38, 13.

Barilla von Spanien nach England importirt; 1850 nur 1744, 1856 2730, 1864 1262 Tonnen.

Noch mehr als die durch Verbrennen der Sodapflanzen erzielte Soda verdienen den Namen natürliche Soda die hier und da sich findenden, an kohlensaurem Natrium reichen Salzauswitterungen und die Salzmassen, welche beim Verdunsten des Wassers der Natronseen zurückbleiben.

Der Boden der Umgegend von Szegedin in Ungarn, ferner der Boden des grossen Steppengebietes zwischen der Theiss und der Donau, zum Theil auch noch der Boden jenseits der Donau, bei Stuhlweissenburg, am Neusiedler-See, so wie alles flache Land die Theiss aufwärts bis über Debreczin, enthält mehr oder weniger kohlensaures Natrium. Die Ungarn nennen die natronhaltige Erde Szek (sprich: Seek; Keim). Regen und Thau lösen das Salz auf und die durch Haarröhrchenwirkung an die Oberfläche geführte Lösung lässt es beim Verdampfen als Auswitterung zurück. Oft sind es feuchte Stellen, Sümpfe, Seeufer, wo das Szek gefunden wird, es tritt dann das Salz beim Verdunsten des Wassers hervor. Aus dem gesammelten Szek wird das Szekso (sprich Seekscho), das ist das Szeksalz, bereitet, indem man dasselbe in Bottichen auslaugt, die Lauge in Kesseln einkocht, das sich ausscheidende Salz in Pfannen schmilzt, damit die organischen Theile verbrennen, und dann in Formen giesst. In der Debrecziner Haide gibt es flache, in der Mitte höchstens 5 Fuss tiefe Seen von 1/4 bis 3/4 Stunden Umfang, welche beim Eintrocknen Soda liefern. Die trocknen Stellen werden alle 3 bis 6 Tage mit hölzernen Krücken von der, einen halben Zoll dicken, verwitternden Salzrinde befreit (Wackenroder[1]). Die Steigerung der Löhne und des Preises des Heizmaterials haben mit der Erleichterung des Verkehrs und der Unsicherheit des Ertrags der Kehrplätze, die Gewinnung dieser Soda in Ungarn sehr herabgedrückt[2]). Die Debrecziner Soda, welche man zu der berühmten Debrecziner Seife verwendet, bildet steinharte Stücke von bläulich weisser Farbe, zum Theil bedeckt mit einer lockeren Verwitterungsrinde. Volland fand darin:

Kohlensaures Natrium	89·8
Kochsalz	4·3
Schwefelsaures Natrium	1·6
Phosphorsaures Natrium	1·5
Kieselsaures Natrium	1·6
Kohlensaures Magnesium, Kohlensaures Calcium, Eisenoxyd, Kieselerde, Schwefelsaures Kalium	1·0

Auf der Araxes-Ebene giebt es Seen und Lachen, deren Wasser neben Kochsalz und schwefelsaurem Natrium beträchtliche Mengen von kohlensaurem Natrium enthält (Salzseen, Natronseen), deren Oberfläche bei der Verdunstung sich mit einer Salzkruste bedeckt und deren Boden aus einer abgelagerten Salzmasse besteht.

Das Wasser eines solchen Natronsees erhielt, nach Abich (a. a. O.), 6,66 Proc. Salz, bestehend aus:

---

1) Arch. Pharm. 35, 271. — 2) Wagner's Jahresber 1862, S. 223.

Kohlensaurem Natrium	14,7
Schwefelsaurem Natrium	10,4
Kochsalz	74,6
Kohlensaurem Natrium	22,9
Schwefelsaurem Natrium	16,0
Kochsalz	51,5
Wasser	9,9

Das röthliche Wasser eines anderen Sees enthielt 30,6 Proc. Salze, welche bestanden aus:

Kohlensaurem Natrium	12,1
Schwefelsaurem Natrium	18,2
Kochsalz	69,7
Magnesium- und Mangansalz	Spuren.

Das Salz vom Boden dieses Sees enthielt:

Kohlensaures Natrium	18,4
Schwefelsaures Natrium	77,4
Kochsalz	1,9
Wasser	1,2

Der Mangel an Krystallisationswasser spricht dafür, dass das kohlensaure und das schwefelsaure Natrium zu einem wasserfreien Doppelsalze vereinigt sind, ähnlich dem Thénardit.

Das Wasser einer Salzlache enthielt 34,7 Proc. Salze, bestehend aus:

Kohlensaurem Natrium	68,9
Schwefelsaurem Natrium	15,5
Kochsalz	15,5

Man erkennt, dass die Araxes-Ebene eine höchst ergiebige Quelle sowohl für kohlensaures Natrium als auch für Glaubersalz werden kann.

Ausser in Ungarn und in der Araxes-Ebene werden Ablagerungen und Auswitterungen, welche kohlensaures Natrium enthalten, so wie Seen, in deren Wasser kohlensaures Natrium vorkommt, noch an vielen anderen Orten angetroffen, so namentlich im nördlichen Afrika, in Persien, Indien, China. In Unter-Aegypten liegen Natronseen in der Nähe von Memphis und Hermopolis; die weniger tiefen trocknen während der heissen Jahreszeit völlig aus mit Zurücklassung des Salzes, die tieferen nur an den seichteren Stellen. Man stösst die Salzmassen (*Latroni*), welche durch thonigen Schlamm verunreinigt sind, mit eisernen Stangen und Schaufeln los, breitet sie zum Trocknen am Ufer aus und bringt sie nach Cairo und Alexandrien (Landerer[1]). Dies Natron dient im Oriente besonders zur Fabrikation von Seife.

Der natürlichen Soda kann man auch die Salzmassen zuzählen, welche wesentlich anderthalbkohlensaures Natrium sind oder enthalten, die Trona und das Urao. Die erstere wird in Afrika, in der Nähe von Fezzan, in der Provinz Sukena angetroffen, das Urao in Amerika, bei Merida (S. 366).

Auf welche Weise die in der Natur vorkommenden Auswitterungen von kohlensaurem Natrium sich bilden, ist noch nicht mit Sicherheit be-

[1]) Wagner's Jahresber. 1856, S. 68.

kannt. Da wo in Ungarn kohlensaures Natrium auswittert, finden sich im Boden natronhaltige Mineralien und kohlensaures Calcium, deren Wechselwirkung also wohl das Salz seine Entstehung verdankt. Man redet auch von einer Einwirkung des kohlensauren Calciums auf schwefelsaures Natrium, aber die Quelle des letzteren Salzes ist dann eben so wenig bekannt und es ist wahrscheinlicher, dass schwefelsaures Calcium und kohlensaures Natrium sich umsetzen, als dass das Gegentheil geschieht. Auch der Einwirkung von kohlensaurem Calcium auf Kochsalz wird die Bildung von kohlensaurem Natrium zugeschrieben. Es mag bemerkt werden, dass Auswitterungen an alten feuchten Mauern nicht selten kohlensaures Natrium sind [1]). Sehr Recht hat sicher Abich, wenn er meint, dass unter Umständen das kohlensaure Natrium von den Sodapflanzen herrühre, dass es durch deren Verwesung in den Boden gelange, wie es durch deren Verbrennung in die Soda komme. Auf gleiche Weise könnte eventuell der Boden mit schwefelsaurem Natrium versehen werden. Entnehmen die Sodapflanzen dasjenige Natron, was sie an organische Säuren oder an Schwefelsäure gebunden enthalten, dem Kochsalze des Bodens, so bleibt zu ermitteln, was aus dem Chlor dieses Salzes wird. Oxalsäure zersetzt Kochsalz unter Entwickelung von Salzsäure, das ist, so viel mir bekannt, der einzige Anhaltspunkt, welchen man hierbei hat. In die Natronseen kann begreiflich das kohlensaure Natrium aus der natronhaltigen Erde, durch deren Auslaugung, gelangen, und die Seen geben dann Veranlassung zum Entstehen von natronhaltigen Ablagerungen.

Im Inneren der Erde, unter starkem Drucke und bei hoher Temperatur, zerlegt kohlensäurehaltiges Wasser Mineralien, worin Natronsilicate vorkommen; die so entstehenden, kohlensaures Natrium enthaltenden Quellwässer bilden die ausgezeichnete Classe der alkalischen Mineralwässer. Sie entspringen vulkanischen Herden, sind oft heiss, und das kohlensaure Natrium ist darin als zweifachsaures Salz vorhanden, wenn die Umstände das Bestehen dieses Salzes zulassen. Willm [2]) fand sogar in dem Wasser eines afrikanischen Natronsees zweifachkohlensaures Natrium. Das Wasser enthielt im Liter 4,4 g Salz, davon 1,38 kohlensaures Natrium als zweifachsaures Salz, 1,8 g Kochsalz, 0,9 kohlensaures Calcium und kohlensaures Magnesium als zweifachsaures Salz. Auch hier muss begreiflich das Vorhandensein von zweifach Kohlensäure-Salzen durch freie Kohlensäure bedingt sein. Das Vorkommen von zweifach kohlensaurem Natrium in dem Wasser dieses Sees giebt Aufschluss über die Entstehung der Trona und des Urao.

Die natürliche Soda war früher die einzige Quelle von kohlensaurem Natrium. Zwar wurden die afrikanische Soda (das ägyptische Natron), die ungarische Soda, überhaupt die Soda der Auswitterungen, der Natronseen u. s. w. immer nur vorzugsweise in den Gegenden verwandt, wo man sie gewann, aber die durch Verbrennen der Strandpflanzen erhaltene Soda, namentlich die spanische Barilla, war gleichzeitig ein wichtiger Ausfuhrartikel, indem die Länder, welche keine Soda erzeugten, ihren Bedarf an alkalischem Natron (kohlensaurem Natrium und Aetznatron) aus

---

[1]) Eine solche Auswitterung wurde an der Grundmauer einer Kirche in Braunschweig bei deren Restauration gefunden; sie bestand aus reinem kohlensauren Natrium mit 10 Mol. Wasser (Otto). — [2]) Ann. chim. phys. 66, 165.

dieser Soda zogen. Jetzt hat sich die Sache völlig geändert, ist diese Soda aus dem allgemeinen Handel fast ganz verschwunden (S. 368), weil man gelernt hat, kohlensaures Natrium durch chemische Processe aus anderen Natriumsalzen billig darzustellen. In Folge davon ist nun zugleich in den Ländern, welche nicht Pottasche nach grösserem Maassstabe fabriciren, der Verbrauch an Pottasche auf das Nothwendige beschränkt worden, das heisst auf die wenigen Fälle, wo das Kali nicht durch Natron ersetzt werden kann. Da man das Wort Soda nicht allein für die Rohmaterialien braucht, welche kohlensaures Natrium enthalten, sondern auch für das reinere Salz, so wird der Process der künstlichen Bereitung von kohlensaurem Natrium im Allgemeinen der Sodaprocess genannt und dem Fabrikate der Name künstliche Soda gegeben. Rohe künstliche Soda sind Rohfabrikate, aus denen durch Auslaugen u. s. w. die reineren Fabrikate erhalten werden, sie stehen zum reinen kohlensauren Natrium in ähnlicher Beziehung wie die Barilla und ähnliche natürliche Soda zu dem reineren Salze stehen.

Bei der Wohlfeilheit des in unermesslicher Menge vorkommenden Kochsalzes würde natürlich ein Verfahren, kohlensaures Natrium oder Aetznatron aus diesem unmittelbar, auf billigem Wege, darzustellen, von dem höchsten Nutzen für die Industrie sein. Fast alle derartigen Versuche haben indess bislang kein für die Praxis brauchbares Resultat ergeben; sie werden unten besprochen werden. Weit günstiger hat sich die Darstellung des kohlensauren Natriums aus schwefelsaurem Natrium gestaltet, so günstig, dass jetzt dies Verfahren der Bereitung des Salzes in den grossartigsten Verhältnissen ausgeführt wird und fast alles kohlensaure Natrium des Handels liefert. Was auf andere Weise gewonnen wird, z. B. aus Kryolith und Chilesalpeter, ist verhältnissmässig sehr wenig, theils weil das Material nicht in sehr bedeutender Menge beschafft werden kann, theils weil sich die lohnende Gewinnung auf die gleichzeitige Gewinnung eines anderen Fabrikats stützt, für welches es an entsprechendem Bedarfe fehlt. Nur ein neueres Verfahren, der sogenannte Ammoniak-Sodaprocess, ist von hervorragender Bedeutung und wird zur Darstellung grosser Mengen von Soda benutzt. Wir werden dieses Verfahren später kennen lernen.

Im Jahre 1793, zur Zeit, wo Frankreich während seiner ersten Revolution, abgesperrt von dem Auslande, nur auf die eigenen Quellen angewiesen war und der Mangel an Pottasche und Soda die Industrie im höchsten Grade beeinträchtigte, forderte der Wohlfahrtsausschuss die französischen Bürger auf, ihre Ansichten und Erfahrungen über die Sodafabrikation, im Interesse des Staats, einer Commission zur Prüfung mitzutheilen. Von den eingegangenen Vorschlägen zur Sodafabrikation wurde nur das Verfahren des Wundarztes Leblanc für praktisch erkannt [1]). Dies Verfahren, der Leblanc'sche Sodaprocess, ist es nun, nach welchem man noch jetzt fast ausschliesslich arbeitet; sein Erfinder hat ihn in solcher Vollkommenheit hingestellt, dass eine mehr als neunzigjährige Erfahrung

[1]) Leblanc erhielt im Jahre 1791 ein Patent auf sein Verfahren. Er verband sich mit Dizé, dessen Erben in neuerer Zeit einen Anspruch auf die Erfindung erhoben, der aber als unbegründet zurückgewiesen wurde (Rapport rélatif à la decouverte de la soude artificielle; Compt. rend. 1856, p. 553).

nicht im Stande gewesen ist, wesentliche Verbesserungen in dem Processe als solchem zu veranlassen. Er gründet sich darauf, dass ein Gemenge aus schwefelsaurem Natrium, Kohle und kohlensaurem Calcium, wenn man es auf passende Weise zusammenschmilzt, eine Masse liefert, woraus durch Wasser kohlensaures Natrium und Aetznatron ausgezogen wird.

Man bedarf also zunächst des schwefelsauren Natriums für den Process. Da nun von dem schwefelsauren Natrium, was die Natur bietet, was aus dem Pfannensteine und den Mutterlaugen gewonnen wird und was als Nebenproduct bei der Darstellung einiger chemischen Präparate fällt, bei Weitem nicht genug, wenn überhaupt etwas, für den Sodaprocess übrig bleibt, nachdem die Forderungen für andere Zwecke befriedigt sind, so muss das Salz für den Sodaprocess fast immer speciell bereitet werden. Das einfachste Verfahren der Bereitung ist die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure, wobei Salzsäure als Nebenproduct resultirt, und nach diesem Verfahren wird auch die grösste Menge des schwefelsauren Natriums für den Sodaprocess dargestellt. Aus einem Grunde, der später deutlich werden wird, nämlich weil bei Leblanc's Processe die Schwefelsäure geopfert wird, hat man sich zwar vielfach bemüht, andere Darstellungsmethoden des Salzes aufzufinden, bis jetzt aber ohne genügenden Erfolg.

In den Sodafabriken werden so bedeutende Mengen von Kochsalz durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium umgewandelt, in Sulfat, wie der Sodafabrikant sagt, dass das dabei auftretende Salzsäuregas, von Wasser absorbirt, mehr als den ganzen Bedarf an Salzsäure für den Handel zu liefern vermag. Früher, wo Salzsäure in weit geringerer Menge verbraucht wurde, als jetzt, war das saure Gas eine Last für die Fabrikanten. Sie hätten das Gas oft gerne ohne Weiteres in die Luft entweichen lassen, wenigstens theilweise, aber sie durften es nicht, weil es die Umgebung im höchsten Grade belästigt und im weiten Umkreise die Vegetation zerstört (vergl. 1. Abth., S. 330). Jetzt ist es anders geworden, ist die zu gewinnende Salzsäure ein werthvolles Nebenproduct, und man hält deshalb diejenigen Fabriken für die zweckmässig angelegten, aus denen die geringste Menge Salzsäuregas ungenützt weggeht. Auch dringen die Behörden jetzt noch mehr als früher auf möglichst vollständige Verdichtung des sauren Gases. Was an gewonnener flüssiger Salzsäure nicht verkauft werden kann, wird in der Fabrik selbst zur Fabrikation von Chlorkalk, von zweifach kohlensaurem Natrium, auch wohl von chlorsaurem Kalium benutzt [1]).

Die Einrichtungen zur Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure, die Sulfatöfen sind in den Fabriken verschieden und haben in neuerer Zeit wesentliche Verbesserungen erfahren. Eine der ältesten Arten von Sulfatöfen mit offener Flammenfeuerung sind die schon von Leblanc construirten „bastringues“, welche in Fig. 76 abgebildet sind.

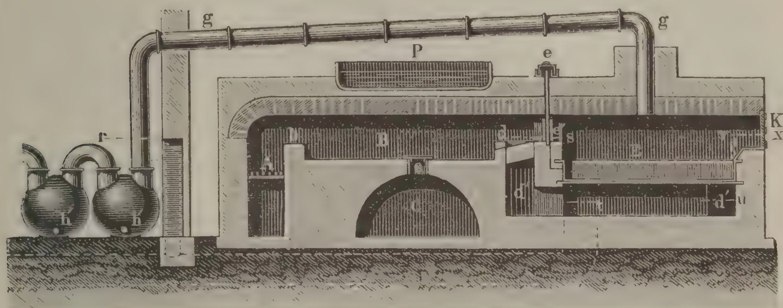
A ist der Feuerraum für das Heizmaterial (Steinkohlen oder Cokes);

---

[1]) Die nachfolgende Beschreibung der Sodafabrikation kann nur eine übersichtliche sein und muss von den Einzelheiten der Ausführung, sowie von manchen Neuerungen absehen. Noch weniger kann dieselbe etwa alle neueren oder neuesten Patente berücksichtigen. Es ist wohl nur natürlich, dass ich in der Darstellung hauptsächlich dem ausgezeichneten Werke Lunge's, „Handbuch der Sodaindustrie“ (Braunschweig 1879), gefolgt bin und demselben eine Reihe von Abbildungen entnommen habe.

b die Feuerbrücke, welche denselben von dem Herde *B* des Ofens trennt. Der Herd besteht aus feuerfesten, auf die hohe Kante gestellten, gebrannten Steinen, oder aus passenden Theilen von hartem Steinzeug, die zusammen eine Schale bilden und in das Mauerwerk dicht eingelassen sind. Ein gusseiserner Schieber *e*, mit einem Sandverschlusse, scheidet

Fig. 76.



den Herd von dem Raume *E*, in welchem sich eine rectanguläre, aus starkem Blei hergestellte Pfanne, welche auf einer Gusseisenplatte ruht, befindet. Die glühende Feuerluft des Feuerraumes tritt, nachdem sie über den Herd des Ofens gegangen, am Ende desselben, an beiden Seiten durch zwei absteigende Feuerzüge *d* unter die Pfanne, bestreicht den Boden derselben erst in der Mitte, dann, sich theilend und zurückkehrend, an beiden Seiten und entweicht durch zwei unterirdische Canäle *t*, welche in der Figur durch punktirte Linien angedeutet sind; wohin, wird unten gesagt werden.

Nachdem alle Verbindungen des Ofens mit den später zu erwähnenden Vorlagen hergestellt sind und der Ofen gehörig angewärmt ist, wird das Kochsalz durch die Eintragöffnung *K* in die Pfanne gebracht, diese Oeffnung durch die gusseiserne Klappe *x* geschlossen und mit magerem Thon gedichtet. Hierauf lässt man durch eine Trichterröhre im Gewölbe über der Pfanne, Schwefelsäure von 55⁰ bis 60⁰ B. einfliessen, nämlich Säure, welche bis zu diesem Punkte in den Bleipfannen eingedampft ist. Es versteht sich wohl von selbst, dass die Säure in den Fabriken selbst bereitet wird, dass die Schwefelsäurefabrikation so gut wie unzertrennlich ist von der Sodafabrikation. Man nimmt die Menge der Säure so, dass noch etwa 1 bis 3 Proc. (nicht mehr) Kochsalz unzersetzt bleiben, um sicher zu sein, dass ein völlig neutrales Sulfat erhalten werde. Die Beschaffenheit des Salzes, der Grad der Reinheit muss daher ermittelt sein. 100 reines Kochsalz bedürfen zur vollständigen Zersetzung 95 Schwefelsäure von 60⁰ B., 104 Schwefelsäure von 55⁰ B. Gewöhnlich wendet man 250 kg Kochsalz und 225 kg Schwefelsäure von 60⁰ an und macht in 24 Stunden vier solche Beschickungen.

Die Zersetzung des Kochsalzes beginnt sogleich; das auftretende Salzsäuregas oder, wenn man will, die Salzsäuredämpfe, entweichen durch zwei Röhren *gg* von Steinzeug und werden von diesen in die Vorlagen *hh'* (Bombonnes oder Bonbonnes), ebenfalls aus gutem dichten Steinzeuge, ge-

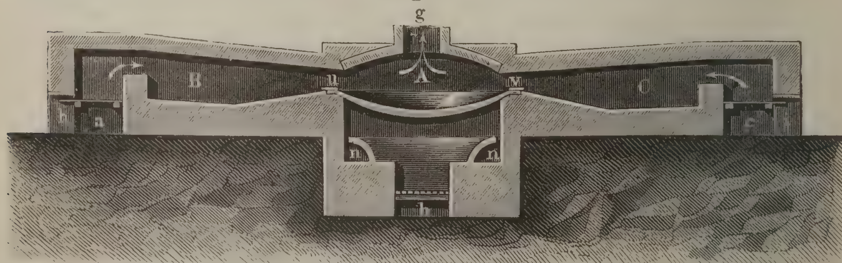
leitet, die in zwei langen Reihen nebeneinander stehen, gewöhnlich im Freien, und die ungefähr zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Die Dämpfe verdichten sich darin fast vollständig.

In dem Maasse, wie die Zersetzung vorschreitet, wird die Masse in der Pfanne dickflüssiger. Sobald der grösste Theil des Kochsalzes zersetzt ist, mässigt man das Feuer, öffnet den Schieber *e* und bringt die Salzmasse mit Schaufeln und Krücken nach vorn im Ofen auf den Herd *B*. Darauf wird die Pfanne von Neuem beschickt und die Operation fortgesetzt. In *B* erfolgt nun bei der höheren Temperatur die vollständige Zersetzung des Kochsalzes; die Masse wird körnig, zuletzt trocken, wonach sie mit eisernen Krücken herausgezogen oder durch die Oeffnung *c*, welche während der Operation verschlossen ist, in den Raum unter den Ofen geharkt wird. 100 Kochsalz geben 102 bis 113 Sulfat.

Die in *B* bei der Zersetzung noch auftretenden Salzsäuredämpfe mischen sich natürlich der Feuerluft, den Feuergasen bei, gelangen mit diesen unter die Pfanne, dann in die oben erwähnten unterirdischen Canäle *t* und entweichen aus dem hohen Schornsteine, wenn die Canäle unmittelbar in diesen münden. Lässt man dicht hinter dem Ofen die Feuergase aus den Canälen durch in die Höhe steigende Röhren von Steinzeug (in der Figur punktirt angedeutet) in zwei Reihen von Vorlagen treten, die den vorigen ganz gleich und zu beiden Seiten derselben aufgestellt sind, so werden auch diesen Gasen die Säuredämpfe entzogen, indess nicht vollständig. Die letzte Vorlage jeder der vier Reihen von Vorlagen steht durch eine gebogene Röhre mit einem unterirdischen Canale in Verbindung, durch welchen alle entweichenden Gase schliesslich in den Schornstein geführt werden.

Dieser ursprüngliche Leblanc'sche Apparat ist vielfach modificirt worden. So ist z. B. die Pfanne zuweilen über dem Herde (Calcinirraum) angebracht, um die Mischung direct in den letzteren fallen lassen zu können, oder man wendet für einen Calcinirofen zwei Pfannen an, weil die Arbeit in den letzteren länger dauert als in dem ersteren. Die wesentlichste Aenderung ist aber die, dass man statt der Bleipfannen Eisenpfannen anwendet, welch' letztere jetzt überall gebraucht werden, wo man Sulfat für die Sodafabrikation bereitet. Die Pfannen sind meistens flache gusseiserne Schalen von 2·7 bis 3·3 m innerem Durchmesser und 530 bis 750 mm Tiefe. Fig. 77 zeigt einen Sulfatofen mit solcher Schale

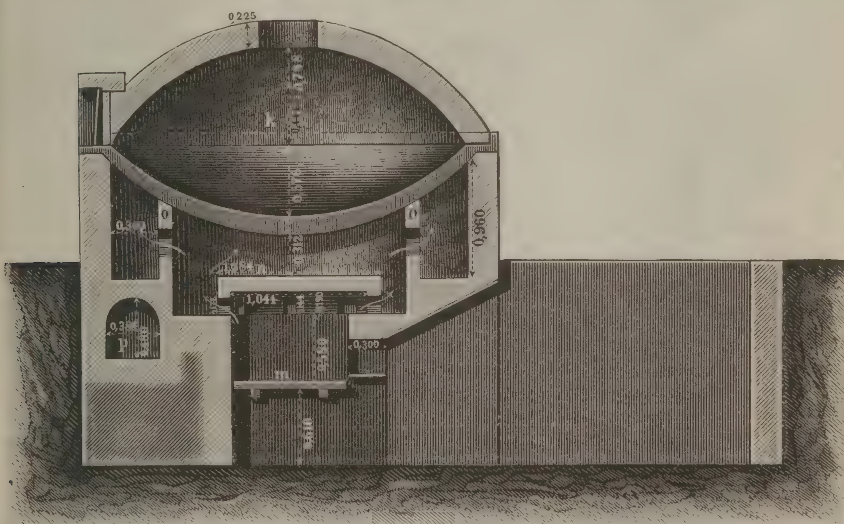
Fig. 77.



und zwei Flammöfen zum Calciniren aus der Fabrik von J. Hutchinson u. Comp. zu Widnes in Lancashire. *a* und *c* sind die Feuerungen

der beiden Flammöfen *B* und *C*, *b* die Feuerung der Schale *A*, deren Gase durch die Züge *nn* und die unterirdischen Canäle *x y* nach dem Schornstein geführt werden. Die Feuergase von *a* und *c* streichen dagegen über die etwas aufsteigende Sohle der Oefen durch die Oeffnungen *u* und *v* in den Raum über der Schale, nehmen sowohl die sauren Gase der Oefen als der Schale mit sich und gelangen dann durch *g* nach der Condensationsvorrichtung. Dadurch, dass die Flammengase noch über die Schale streichen, arbeitet letztere so schnell, dass sie zwei Oefen zu versehen vermag. Diese Einrichtung ist zwar zur Massenproduction von Sulfat geeignet, erlaubt aber nur die Gewinnung von ganz schwacher Salzsäure (2 bis 4° Baumé), da das Salzsäuregas mit sehr viel Feuerluft vermischt ist. Eine viel bessere Einrichtung ist daher eine solche, wo die Gase aus der Pfanne und aus dem Flammofen besonders abgeführt werden. Eine von Lunge sehr empfohlene, aus der Praxis entnommene Construction dieser Art zeigen die Figuren 78 und 79 (a. f. S.), in welchen die Maasse in Metern eingeschrieben sind. Das Feuer des Ofens geht vom

Fig. 78.



Roste *a* durch den Calcinirofen *b* in das Abzugsrohr *c* und dann in einen Condensator (Condensator für Ofensäure); das Gas der Pfanne *d* unabhängig davon durch *e* in einen anderen Condensator (Condensator für Pfannensäure). Die Säure wird in die eiserne Pfanne stets erst eingegossen, wenn die Pfanne mit Salz versehen, und zwar durch ein starkes gusseisernes Rohr, so dass die Säure auf das Salz fliesst und nicht direct mit der Pfanne in Berührung kommt.

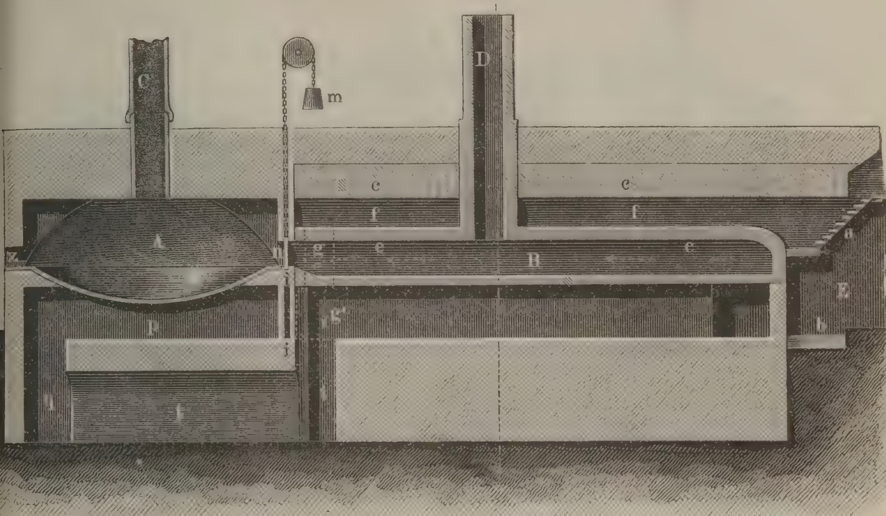
Vielfach werden statt der Flammöfen auch Muffelöfen zur Calcinirung des halbfertigen Sulfats angewandt. Sie haben den Vortheil, dass bei ihnen die Flamme nicht mit der Beschickung in Berührung kommt, sondern nur indirect erhitzend wirkt und deswegen die nicht mit den Feuergasen vermischte Salzsäure leichter condensirt werden kann. Ein solcher

Fig. 79.

Ofen ist schon bei Salzsäure (1. Abth., S. 331) beschrieben und sei hier nochmals (Fig. 80) abgebildet. Die mit feuerfesten Steinen überwölbte Schale *A* und die Muffel *B* werden mit ein und derselben Feuerung betrieben und zwar so, dass das Feuer zuerst die Muffel trifft, die höherer Hitzegrade bedarf, und dann die Schale. Die Flamme nimmt ihren Weg über die Muffel durch den Zug *f*, zwischen der Decke *e* der Muffel und dem feuerfesten Gewölbe *c* des Ofens, fällt dann durch die (mit punktirten Linien angegebenen) Füchse *g* und *g'* abwärts in den Raum unter der Sohle der Muffel, der aus vier überwölbten Zügen besteht. Hier ziehen die Feuergase zuerst in der Richtung der Pfeile durch zwei Züge an den Seitenwänden hin, dann durch zwei andere Züge (die in der Figur nicht sichtbar sind) wieder zurück nach der Pfanne. Dort können sie je nach der Stellung des Schiebers *ii* nach Bedürfniss entweder unter den Boden der Schale durch *p* in den zum Kamin führenden Fuchs *q* oder bei geschlossenem Schieber

unmittelbar durch den Zug t nach diesem Fuchs q geleitet werden. Das Salzsäuregas wird aus der Schale durch die Thonröhre C, aus der Muffel

Fig. 80.



durch den Canal D, getrennt zur Verdichtung abgeleitet. Die eine Beschickung bildende Menge Salz wird in die Schale durch eine Thür eingetragen, die Schwefelsäure durch ein in der Decke eingesetztes Bleirohr zugelassen. Der Zugang n ist mit dem am Gegengewichte m aufgehängten Schieber verschliessbar und dient zum Ueberkrücken der Beschickung aus der Schale in die mit drei Arbeitsöffnungen versehene Muffel.

Die englischen Muffelöfen sind fast immer mit einem besonderen Feuerherde für die Pfanne ausgestattet, während die belgischen, deutschen und französischen meistens eine der oben beschriebenen ähnliche Construction besitzen. Fig. 81 (a. f. S.) zeigt das Beispiel eines Ofens englischer Construction, in den die Maasse in Metern eingeschrieben sind. Da bei den Muffelöfen in den Feuerzügen um die Muffel herum ein stärkerer Zug als in der Muffel herrscht, so wird bei dem kleinsten Riss oder Sprung in derselben saures Gas in die Feuerzüge gesaugt. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, hat Deacon einen Ofen construirt, bei welchem die Muffel hoch über dem Feuerrost zu liegen kommt und die zur Unterhaltung des Feuers mit Luft erforderliche Saugung schon durch die Säule zwischen Rost und Muffel ausgeübt wird. Dadurch wird ein Ueberdruck in den Feuerzügen hervorgerufen, so dass bei irgend einem Sprunge der Muffel eher Feuergas in diese hinein, als Säuregas hinausdringen kann.

Ob zum Calciniren des halbfertigen Sulfats besser ein Muffel- oder Flammofen angewandt wird, ist noch unentschieden. Der Muffelofen hat, wie schon gesagt, den Vortheil einer vollständigeren und billigeren Condensation der Salzsäure, er erlaubt die Anwendung von Steinkohlen zur Feuerung und gewährt Ersparniss an Schwefelsäure zur Zersetzung des

Salzes; der Flammofen dagegen liefert in derselben Zeit mehr und hochgrädigeres Sulfat, erfordert weniger Reparatur und gewährt die Sicher-

Fig. 81.

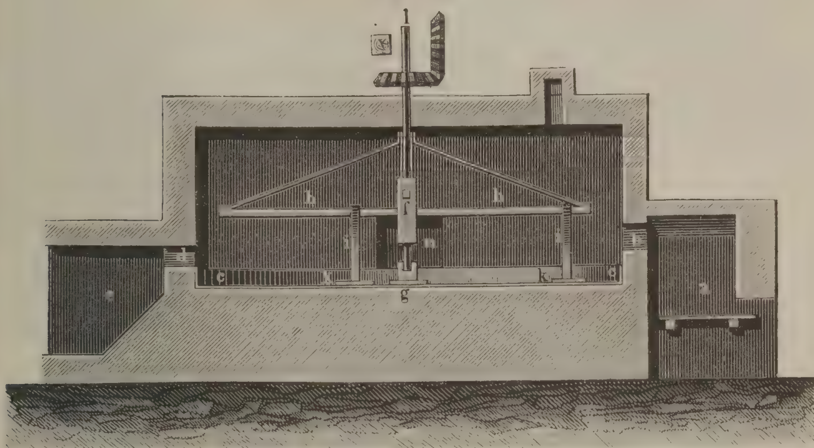
heit, dass keine Salzsäuredämpfe, ohne durch den Condensator gegangen zu sein, entweichen können. Der grösste Theil der bedeutenderen Sodafabrikanten in dem District von Newcastle am Tyne wendet Flammöfen an, während man andererseits solche in Lancashire nur unter solchen Umständen findet, wo auf die Fabrikation von Chlorkalk verzichtet wird und sonst allgemein Muffelöfen angewandt werden. Auch die grosse Tennant'sche Fabrik in Glasgow hat Muffelöfen; dagegen hat die neuere Filiale dieser Firma zu Hebburn am Tyne Flammöfen [1]).

Bei allen beschriebenen Oefen ist die Fabrikation ganz von der Geschicklichkeit, Nüchternheit und dem guten Willen der Arbeiter abhängig. Eine neuere Construction dagegen, die mechanischen Sulfatöfen, machen die ganze Ausführung der Darstellung des Sulfats zu einem mechanischen Processe. Die sonst überall festgehaltene Trennung der Operation in zwei Stadien, das in der Pfanne und das im Calcinirofen, fällt hier fort und sämmtliche Operationen werden in einer grossen flachen, ausschliesslich von oben geheizten gusseisernen Schale vorgenommen. Der von Jones und Walsh construirte und von Lunge [2]) beschriebene Ofen ist in den Figuren 82 u. 83 abgebildet. *a* ist der Feuerherd, wie man sieht, sehr klein, das Feuer streicht durch die Füchse *b* über die flache Schale *c* und entweicht durch *d* in den Abzugscanal *e*, welcher nach den Condensationsvorrichtungen führt. In der Mitte der Schale rotirt eine stehende Welle *f* (von Gusseisen) einmal alle $2^1/_2$ Minuten in einem Zapfenlager *g*; von ihr gehen vier starke, horizontale schmiedeiserne Arme *h* aus, an welchen die schräg vorstehenden Stangen *i* mit dem daran befestigten Pflüger *k* durch Vorstecker befestigt sind. Die Pflüge sind in ungleichen Abständen von der Welle angebracht, so dass die ganze Schale von ihnen bestrichen wird. Die Welle *f* wird durch ein Zahnradvorgelege in Um-

[1]) Lunge, Sodaindustrie 2, 78. — [2]) Dingl. pol. J. **220**, 232; Sodaindustrie 2, 88 u. ff.

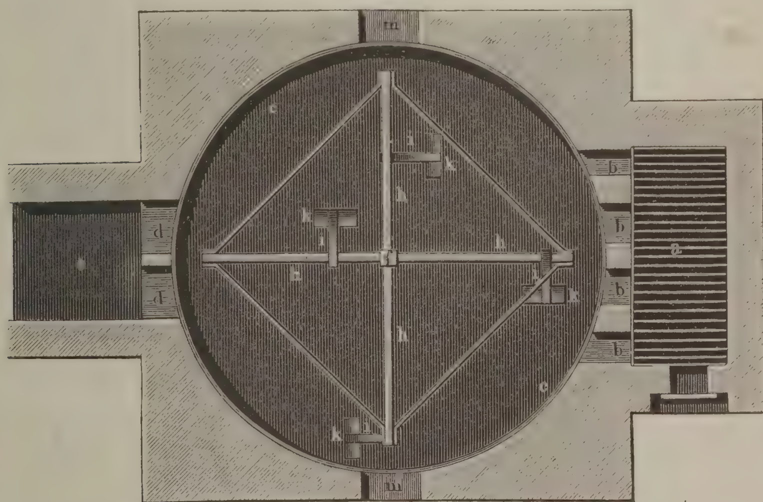
drehung versetzt und die bewegende Kraft von einer beliebigen Welle oder einer besonderen kleinen Dampfmaschine abgeleitet. Die Oeffnungen *m*, welche in der Regel durch Thüren verschlossen sind, dienen zum

Fig. 82.



Eintragen und Ausziehen der Charge. Das Salz (je 3·5 Tonnen oder 70 Ctr.) wird mit der Hand eingeschaufelt und dann etwa vier Fünftel der nöthigen Säure durch zwei gerade über dem Rand der Schale einmündende

Fig. 83.



Bleiröhren hinzugegossen. Die Gasentwickelung ist sehr gleichmässig und die Condensation darum leicht und vollständig trotz der Verdünnung durch die Feuergase. Nachdem die Masse eine Viertelstunde lang umgerührt ist,

wird eine Probe herausgenommen und je nach Befund derselben im Laboratorium der Rest der Schwefelsäure, event. etwas Kochsalz zugesetzt. Nach $5^1/_2$ oder 6 Stunden ist die Operation beendigt und das Sulfat wird ausgezogen. Es erscheint als eine ganz feinpulvrige Masse, völlig frei von Klumpen und von grosser Reinheit.

Ein ganz anderes Verfahren zur Darstellung von Sulfat ist neuerdings von Hargreaves und Robinson ausgebildet worden. Nach demselben wird die Darstellung von Schwefelsäure umgangen, indem man auf das Kochsalz direct schweflige Säure und Luft einwirken lässt. Das Sulfat bildet sich dann nach der Gleichung:



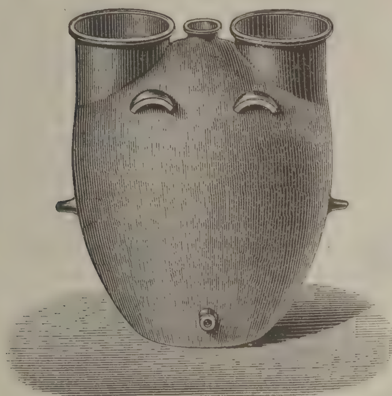
$$2\,NaCl + SO_2 + H_2O + O = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Obgleich diese Reaction schon lange bekannt und auch von verschiedenen Chemikern (Gossage 1850, Robb 1853 u. A.) technisch zu verwerthen gesucht war, so gelang es doch erst Hargreaves und Robinson nach jahrelangen unablässigen Arbeiten und grossen Geldopfern, dieselbe mit Erfolg in die Technik einzuführen. Der eigentliche intellectuelle Erfinder ist Hargreaves, ein vom Arbeiter herangebildeter Chemiker. Zur Ausführung des Processes muss das Kochsalz zunächst in eine poröse Masse verwandelt werden, damit die Gase es völlig durchdringen können. Es geschieht dies dadurch, dass das angefeuchtete gepulverte Salz (auch Steinsalz) auf eine endlose Kette von Eisenplatten gebracht, dort festgedrückt und darauf getrocknet wird, indem man die Kette einen Ofen langsam passiren lässt, in welchen das Salz feucht eintritt und den es trocken wieder verlässt. Das so präparirte Salz wird in gusseiserne, mit einander verbundene Cylinder gebracht, in welche das Gemisch von Luft, schwefliger Säure und Wasserdampf von oben eintritt. Die Minimalzahl der Cylinder ist acht, je mehr Cylinder angewandt werden, um so regelmässiger geht die Reaction vor sich und um so geringer ist die Quantität von Brennmaterial im Vergleich zu dem fabricirten Producte; es werden 16 bis selbst 20 Cylinder angewandt. Ist das Salz in dem ersten Cylinder, in den das Gasgemisch eintritt (der „starke“ Cylinder), in Sulfat umgewandelt, so lässt man das Gas in den zweiten Cylinder eintreten, während der erste Cylinder entleert, aufs Neue mit Kochsalz chargirt und als letzter Cylinder eingeschaltet wird, so dass ein jeder Cylinder nach und nach als erster, mittlerer und letzter fungirt. Die Reaction beginnt erst bei einer Temperatur von 400° und wird um so intensiver, je höher die Temperatur steigt; am besten bleibt man zwischen 500 und 550°, damit nicht die Wirkung zu stark wird und die Substanz zum Schmelzen kommt. Als Quelle von schwefliger Säure werden stets die Röstgase von Pyritöfen angewandt, welche neben der schwefligen Säure noch den nöthigen Sauerstoffüberschuss enthalten; ebenso wie bei der Schwefelsäurefabrikation arbeitet man darauf hin, ein Gas mit 8 bis 6 Volumprocenten SO_2 zu erhalten. Der Wasserdampf wird überhitzt zugleich mit der schwefligen Säure eingeleitet. Die schweflige Säure wird in den Cylindern fast völlig verbraucht, so dass die austretenden Gase hauptsächlich Salzsäure, Sauerstoff, Wasserdampf und viel Stickstoff enthalten. Obgleich dadurch die Salzsäure fast ebenso verdünnt wird, wie bei den Flammöfen, erfolgt die Condensation derselben doch leicht und vollständig, da die Entwickelung eine stetige ist.

Bei allen den verschiedenen Apparaten zur Darstellung von Sulfat

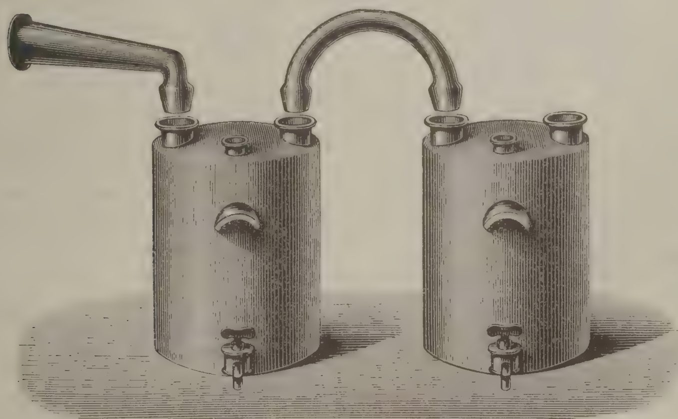
geschieht die Condensation der Salzsäure im Allgemeinen unter Anwendung eines Systems von Bombonnes in Verbindung mit einem Cokesthurm. Die Bombonnes sind eine Art Woulff'scher Flaschen aus Steinzeug und haben in Deutschland meistens die in Fig. 84 abgebildete Form (Fikentscher's Fabrik in Zwickau), während in England die Form Fig. 85 gebräuchlich ist. Die besten Bombonnes werden in der Aussiger chemischen Fabrik unter Schaffner's persönlicher Leitung hergestellt. Die beiden weiteren oberen Hälse dienen zur Aufnahme der knieförmigen Verbindungsröhren, in welche das Gas zu- und abströmt, der mittlere engere Hals ist gewöhnlich verstöpselt und dient zum Eingiessen von Wasser, der untere ist mit einem eingeschliffenen Hahne versehen, jedoch bei Bombonnes mit Seitentubulaturen, durch welche jede Flasche mit ihren Nachbaren in Verbindung steht, unnöthig; dann hat nur die tiefste Flasche einen Hahn.

Fig. 84.



Die Bombonnes stehen auf einer geneigten Ebene terrassenförmig neben einander und es wird die oberste mit Wasser gespeist, während aus der unteren starke Säure abgezogen wird. Der aus den Sulfatöfen kommende

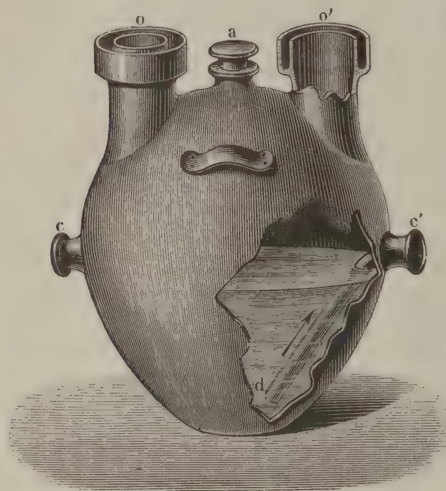
Fig. 85.



Gasstrom bewegt sich in entgegengesetzter Richtung; er tritt zuerst in die Flasche mit der stärksten Säure, deren Inhalt er völlig sättigt, kommt dann mit immer weniger starker Säure, zuletzt mit Wasser in Berührung, so dass man bei continuirlichem Einfliessen von reinem Wasser in die obere Flasche ebenso continuirlich aus der unteren concentrirte Salzsäure abfliessen lassen kann. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit aus jeder Bombonne in die nächst tiefere fliessen kann. Dies kann schon

durch eine Verbindung mittelst seitlicher Stutzen erreicht werden, doch ist es viel besser, eine Einrichtung zu treffen, derzufolge die auf dem Boden der höheren Flasche befindliche, etwas schwerere und concentrirtere Flüssigkeit in die nächst niedrigere Flasche von oben einfliessen muss, wie dies leicht durch die seitlichen Tubulaturen c' mit eingekitteten Thonröhren d, Fig. 86, erreicht wird. Die Bombonnes werden zweckmässig durch auffliessendes Wasser gekühlt, mindestens aber durch ein Schutzdach vor der directen Wirkung der Sonnenstrahlen geschützt. In England wendet man statt der Bombonnes Säuretröge an, die aus Sandsteinplatten zusammengesetzt sind, welche, wenn der Sandstein den Säuren und dem Temperaturwechsel für sich nicht widersteht, in Theer gekocht werden müssen.

Fig. 86.



Die Condensation mit Bombonnes oder Säuretrögen für sich allein eignet sich nur für kleinere und mittelgrosse Fabriken, gewöhnlich wird deshalb neben denselben ein Cokesthurm (oder auch mehrere) angewandt. Diese, von Gossage im Jahre 1836 erfunden, sind thurm- oder säulenförmige Apparate von Stein, Mauerwerk oder Steinzeug, welche mit Cokes oder anderem porösen Materiale gefüllt sind, über welches ein fortwährender Regen von Wasser herabträufelt, während das salzsäurehaltige Gas von unten nach oben, also dem Wasserstrome entgegen, durch den Thurm streicht. Auch Luft, welche nur 0·003 Proc. Salzsäure enthält und welche beim Durchleiten durch Wasser oder durch abgekühlte Röhren keine Salzsäure verliert, wird beim Hindurchgehen durch ein mit befeuchteten Cokesstückchen gefülltes Rohr völlig von Salzsäure befreit. Die Cokesthürme sind fast immer viereckig, von 1 bis 6 qm Grundfläche und von 1·5 bis 36 m Höhe; sie werden theils einzeln für sich, theils mit einander gebraucht und können entweder mit der freien Luft oder mit dem Schornsteine in Verbindung stehen. Ein Beispiel von Condensationsthürmen einer grossen Fabrik ist das in den Figuren 87 und 88 abgebildete; die Zeichnung stellt die Cokesthürme für das Pfannengas in der bekannten Allhusen'schen Fabrik zu Gateshead-on-Tyne dar. Der Durchschnitt, Fig. 87, zeigt nur einen Thurm; es sind deren jedoch zur grösseren Stabilität je sechs für ebenso viel Sulfatpfannen in zwei Reihen von je drei zusammengebaut, wie es Fig. 88 im Aufriss zeigt. In Fig. 87 ist a eine der Sulfatpfannen, welche dort stündlich 533 kg Salz, also in 24 Stunden etwa 12·8 Tonnen verarbeiten. b ist der Röhrenstrang, aus feuerfestem Thon porös gebrannt und in Theer gekocht. dd ist der Cokesthurm selbst; die Cokessäule ist in diesem Falle durch eingeschaltete Ziegelbögen ee in drei Theile getheilt, um

Fig. 87.

Fig. 88.

nicht durch den grossen Druck der oberen Schichten die unteren zu sehr zu drücken. *i* die Austrittsöffnung für die unverdichteten Gase durch das Zugrohr *k*; *l* eine Wassercisterne, aus welcher das Wasser mittelst

Fig. 89.

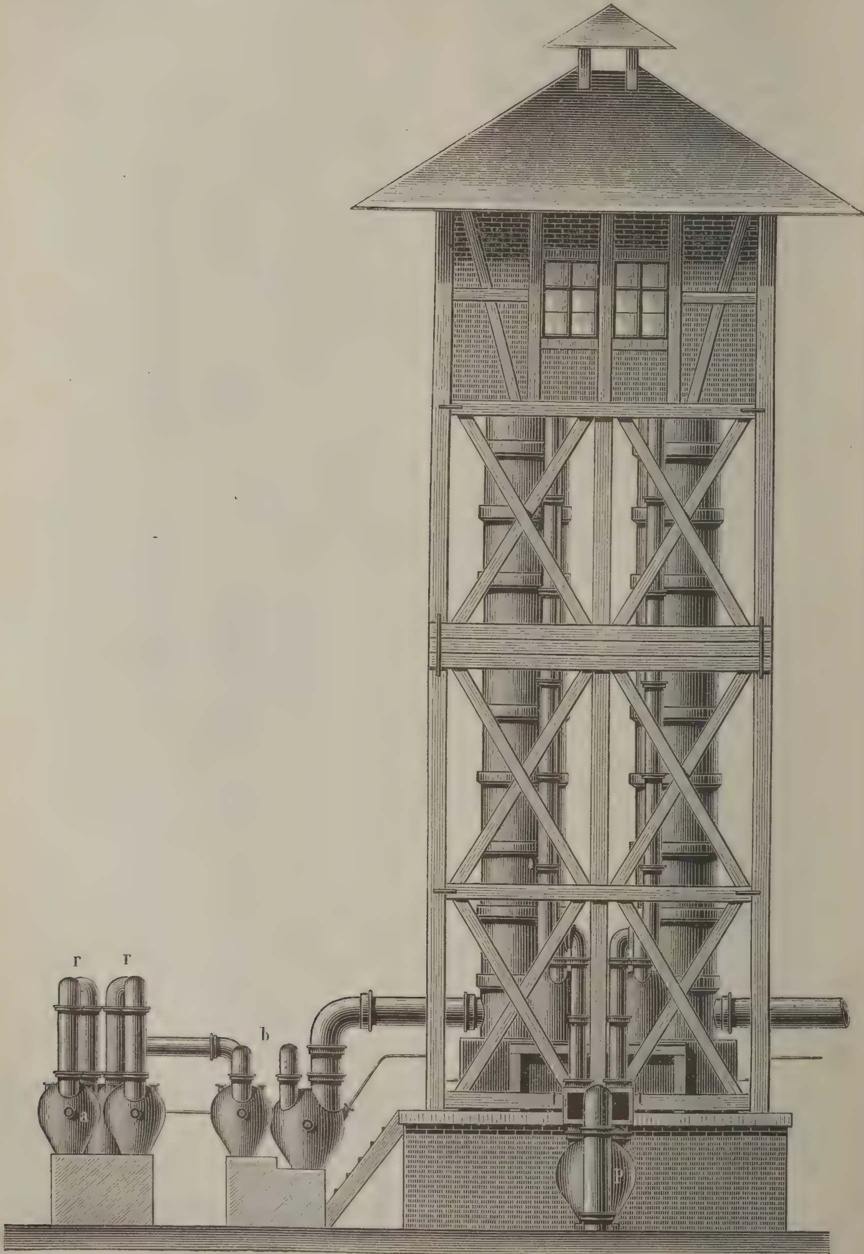
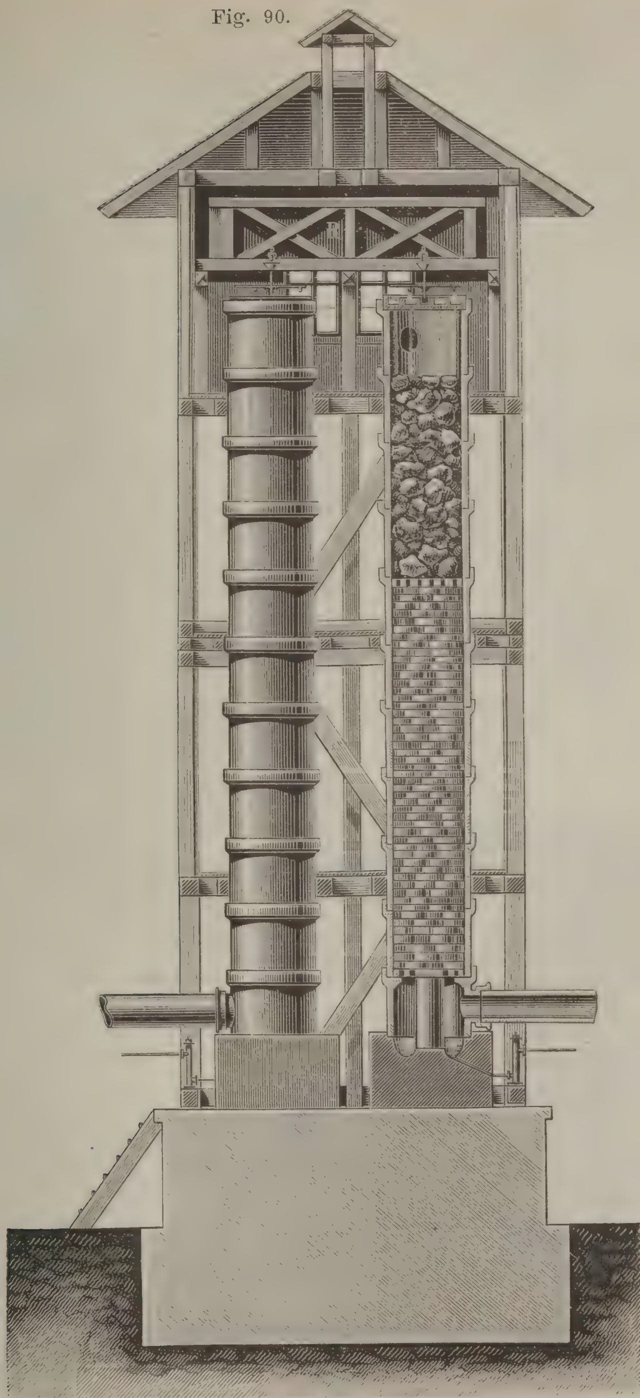


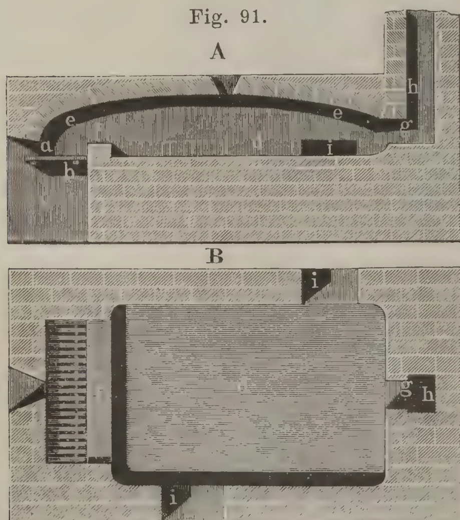
Fig. 90.



des Kipptrogs *n* sich über die Cokes ergiesst; *oo* eine Bühne auf dem Dache des Cisternenhauses, um zu dem Rohre *k* zu gelangen. In Fig. 88 sind *ABC* drei der Thürme, *D* das Fundament mit der Auffüllung im Beton *E*, welche auf dem Pfahlrost *F* ruht; *aa* die Mündungen der Eintrittsröhren für das Gas; *bb* die Streben der Zimmerung; *cc* die Treppen; *GG* das Cisternenhaus, *ee* die Abzugsrohre für das Gas.

In Deutschland werden vielfach (namentlich in kleineren oder mittleren Fabriken) thönerne Thürme in Verbindung mit Bombonnes angewandt. Ausgezeichnet bewährt hat sich das Condensationssystem von Schaffner in Aussig, hauptsächlich allerdings durch hervorragende Qualität der Bombonnes und Röhren. Die Condensation ist in zwei Systeme getheilt, und zwar eins für das der Pfanne, eins für das der Muffel. Die Pfannengase gelangen durch eine Thonröhrenleitung nach einem Vorthürmchen, in welchem sie gekühlt und gewaschen (namentlich von Schwefelsäure befreit) werden, die Muffelgase gehen durch einen Canal von getheerten Steinen und dann durch Thonröhren zu einem zweiten, dem vorhergehenden ganz gleichen Thürmchen. Von da treten die Gase in die eigentliche Condensation, welche für jedes System aus 53 Bombonnes und einem Thonthurm besteht. In den Thurm treten die Gase, nachdem sie die Bombonnes passirt, unter einem Rost ein. Derselbe ist zu zwei Drittel mit Thoncascaden gefüllt und nur das obere Drittel enthält Cokes (Fig. 89 u. 90, a. v. S.). Auf dem Hubgerüste des Thurmes steht ein Wasserreservoir *R*, von welchem das Wasser durch ein Segner'sches Wasserrädchen, das sich durch die Ausströmung dreht, gleichmässig auf die ganze Oberfläche des Thurmes vertheilt wird. Von jedem Thurme führt ein Rohr abwärts und beide Systeme vereinigen sich schliesslich in der grossen Bombonne ***P***; von da geht ein Rohr abwärts in einen Canal, der nach dem Kamine führt.

Fig. 91.



Kuhlmann hatte vorgeschlagen, die in Bombonnes sich nicht condensirende Säure durch Kalkmilch oder aufgeschlämmten Witherit (Baryumcarbonat) wegzunehmen. Es hat sich jedoch dies Verfahren als gänzlich unzweckmässig herausgestellt.

Die Verwandlung des Sulfats, des schwefelsauren Natriums, in kohlensaures Natrium erfolgt bei dem Leblanc'schen Sodaprocesse, wie schon oben gesagt, durch Schmelzen des Sulfats mit Kohle und kohlensaurem Calcium auf dem Herde eines Flammenofens. Fig. 91 zeigt einen solchen Ofen älterer Construction mit viereckigem Herde, der jedoch eine so gleichmässige Erhitzung der Beschickung nicht zulässt, als

ein elliptischer Herd, wie man ihn jetzt den Oefen gibt. *d* ist die Herdsohle, *e* das sie überspannende Gewölbe, beide, sowie die Feuerbrücke *f*, welche den Herd von dem Feuerraume *a* trennt, aus feuerfesten Steinen; *b* der Rost, *c* der Aschenraum, *g* die Abzugsöffnung in den Schornstein *h*, welcher eine Höhe von mindestens 30 bis 40 Fuss haben und mit Schieber oder Deckplatte zum Reguliren des Zuges versehen sein muss; *ii* sind Thüren zum Umrühren und Ausziehen der auf dem Herde befindlichen Soda. Die trichterförmige Oeffnung im Gewölbe dient zum Einbringen des Gemenges.

Ein Sodaofen neuer Construction ist in den Figuren 92 u. 93 (a. f. S.) abgebildet. *a* ist der oben bei *d* treppenförmig abgestufte Feuerraum, *h* und *i* sind die beiden Arbeitsherde, von denen der erstere nach hinten zu etwas geneigt ist, *k* ist der Füllrumpf zum Einbringen der Beschickung. Der Herd *i* dient zum Vorwärmen der Mischung, während in dem heisseren Herde *h* die eigentliche Sodaschmelze vorgenommen wird. *p* ist eine aus Eisenblech gefertigte Pfanne, welche zur Concentration der Sodalauge dient und durch die von dem Ofen abziehenden Feuergase geheizt wird. Sie ist durch den kleinen Luftcanal *s* von dem Ofen getrennt.

Leblanc empfahl: 100 schwefelsaures Natrium, 100 kohlensaures Calcium und 50, nach Anderen 55 Kohle; jetzt nimmt man im Allgemeinen auf 100 schwefelsaures Natrium 105 kohlensaures Calcium und 53 bis 60 Kohle. Das speciellere Verhältniss ist begreiflich abhängig von der Beschaffenheit der Kohle, welche Steinkohle oder Braunkohle ist, von der Beschaffenheit des kohlensauren Calciums, welches Kalkstein oder (in England häufig) Kreide ist, auch von dem Grade der Reinheit des Sulfats. Nach Scheurer-Kestner schwankt in zehn verschiedenen Fabriken das auf 100 Sulfat genommene kohlensaure Calcium zwischen 90 bis 121, die Kohle zwischen 40 bis 73, wie es die folgende Uebersicht ergibt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Sulfat	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kohlensaures Calcium	107·7	110	103	87·5	115	121	115	93·6	100	90·2
Kohle	73	50	61·7	55·6	53	46·6	68	40·4	40·3	42·1

Einige dieser Fabriken benutzen anthracitartige Steinkohlen, welche bis 80 Proc. Cokes liefern und nur wenig Asche lassen, andere wenden Kohlen an, die nur 60 Proc. Cokes geben und bis 10 Proc. Asche liefern. Auch wird absichtlich für gewisse Sorten von Soda und für gewisse Zwecke das Verhältniss abgeändert. Bei den Kohlen ist der Stickstoffgehalt derselben, welcher zwischen $^1/_2$ Proc. nnd 1·75 Proc. schwankt, von Bedeutung. Der Stickstoff bedingt im Sodaofen die Entstehung von Ammoniak, welches entweicht, und von Cyannatrium und cyansaurem Natrium, welche sich der Schmelze beimischen. Das Cyannatrium geht durch fein zertheiltes Schwefeleisen oder das Eisen der Gefässe in Ferrocyannatrium über, welches nachher einen störenden Eisengehalt in die Soda bringt, indem daraus beim Calciniren Eisenoxyd entsteht, das die Soda missfarben macht.

Das Sulfat wird meistens so genommen, wie es aus dem Ofen kommt, nur die grösseren Klumpen werden zerschlagen; der Kalkstein, ein möglichst reiner, weicher, wird zerquetscht oder durch Läufer zerdrückt und in Stücken von der Grösse einer halben Haselnuss verwendet, die Kohle als Gruss in haselnussgrossen Stücken.

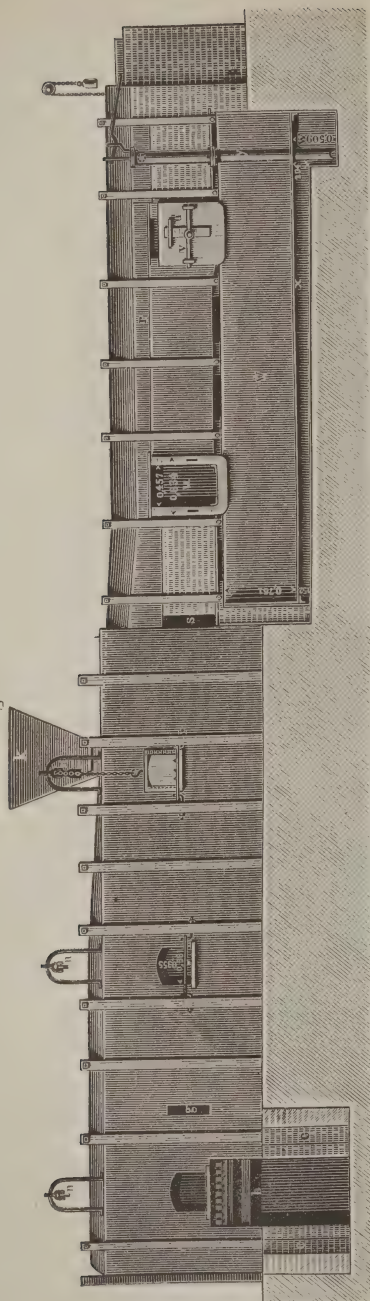


Fig. 92.

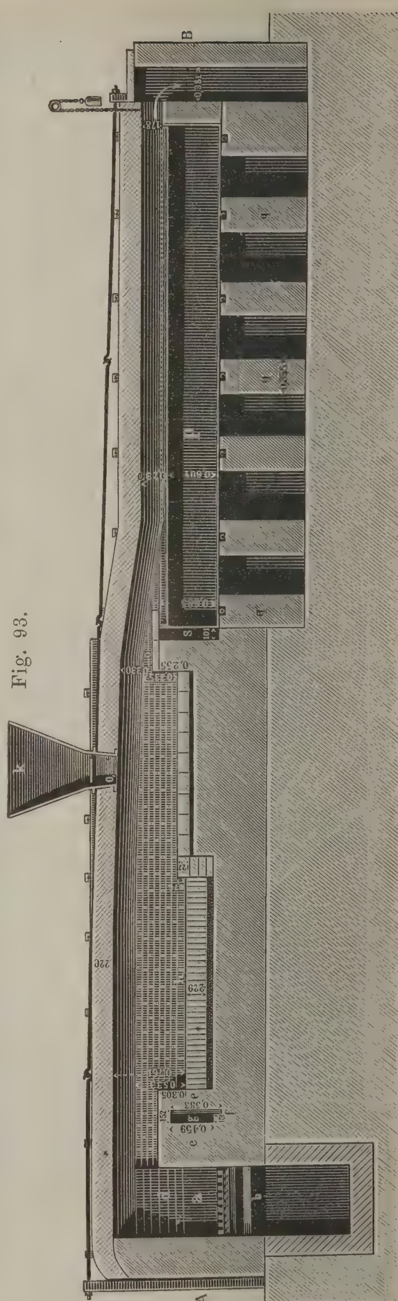


Fig. 93.

Man mengt die zerkleinerten Materialien sehr flüchtig und bringt das Gemenge durch den Füllrumpf auf den hinteren Herd (*i*, Fig. 93), auf welchem es einige Mal umgewendet und vollständig ausgetrocknet und vorgewärmt wird. Sobald auf dem Herde *h* die vorhergehende Charge fertig ist und der leere Herd wieder volle Hitze hat, wird die Beschickung von *i* durch eine Arbeitsthür mit Spatel und Krücke hinübergeschafft und hier von dem Schmelzer mit dem Spatel so bearbeitet, dass einmal keine grösseren Klumpen von Sulfat, Cokes u. s. w. entstehen können und zweitens durch wiederholte Umschaufelung alle Theile der Mischung auf den nöthigen Hitzegrad [1]) gebracht werden. Etwa eine halbe Stunde nach dem Beginne des Arbeitens auf dem Herde *h* ist die Masse hinreichend flüssig geworden (ganz dünnflüssig wird sie zwar nie, sondern nur breiartig) und jetzt muss die ganze Reaction in möglichst kurzer Zeit durch unaufhörliches Umarbeiten der Masse vermittelst einer Rührkrücke zu Ende gebracht werden. In diesem Stadium brechen eine Menge Gasblasen (von Kohlensäure) aus der Masse hervor. Allmälig wird die zuerst ziemlich dünnflüssige Masse wieder dickbreiiger, und die Gasblasen, welche nun aus Kohlenoxyd bestehen, gehen wegen der Zähigkeit der Masse bedeutend schwerer fort, so dass aus den einmal durch Platzen der Oberfläche geöffneten Stellen der Schmelze continuirlich kleine Flammenstrahlen hervorbrechen, welche durch das Natron der Schmelze intensiv gelb gefärbt sind. Diese spitzigen Flammen führen den Namen „Kerzen" (*candles*, Lancashire, *pipes* im Tyne-District) und ihr massenhafteres Auftreten zugleich mit dem Steiferwerden der Masse zeigt den Augenblick, wo man ohne weiteres Zögern die Schmelze (Brod oder Ball genannt) ausziehen muss. Wollte man, wie es oft in den Lehrbüchern vorgeschrieben ist, mit dem Ausziehen warten, bis die Flammenreaction ihrem Ende nahe ist, so würde man einen verbrannten rothen Ball bekommen. Zieht man umgekehrt die Masse zu früh aus dem Ofen, so bleibt sie immer zu dünnflüssig und enthält noch viel unzersetztes Sulfat.

Die Grösse der Beschickung beträgt für den oben Fig. 92 u. 93 abgebildeten englischen Ofen 150 kg Sulfat mit der entsprechenden Quantität Kreide und Kohle. Dieselbe wird 45 bis 50 Minuten auf dem hinteren Herde vorgewärmt und dann in derselben Zeit auf dem vorderen fertig gemacht. Im Ganzen werden täglich 24 bis 27 Brode verarbeitet.

Um von der Geschicklichkeit und dem guten Willen der Arbeiter unabhängig zu sein, wendet man in England jetzt vielfach einen rotirenden Ofen an, in welchem die Handarbeit durch Maschinenbetrieb ersetzt ist. Schon 1848 wurde von W. W. Pattinson ein solcher Ofen patentirt, doch sind erst seit den Verbesserungen desselben von Stevenson und Williamson zu South-Shields und von Mactear in Glasgow diese Oefen mit Erfolg in der Technik angewandt. In England arbeiten jetzt die meisten grösseren Fabriken mit diesen Oefen, während dieselben auf dem Continent nur wenig angewandt werden, namentlich deswegen, weil mit denselben nur ein Betrieb in sehr grossem Maassstabe rentabel ist. In den Figuren 94, 95, 96, 97 u. 98 sind zwei solcher Oefen abgebildet. Der Haupttheil derselben besteht aus dem gusseisernen Cylinder *B* (deswegen Cylinderofen

[1]) Die Temperatur schwankt nach Versuchen von F. Fischer (Deutsch. chem. Ges. Ber. 9, 1559) zwischen 713 und 932^0, ist aber wahrscheinlich in englischen Sodaöfen höher.

genannt), der mit feuerfesten Steinen ausgemauert und horizontal um seine Axe drehbar ist. Die Heizung erfolgt durch den Ofen *A*, dessen Flamme durch den Cylinder hindurchschlägt, oder durch die Gasflamme eines Siemens'schen Generators, wie dies in dem Fig. 97 abgebildeten

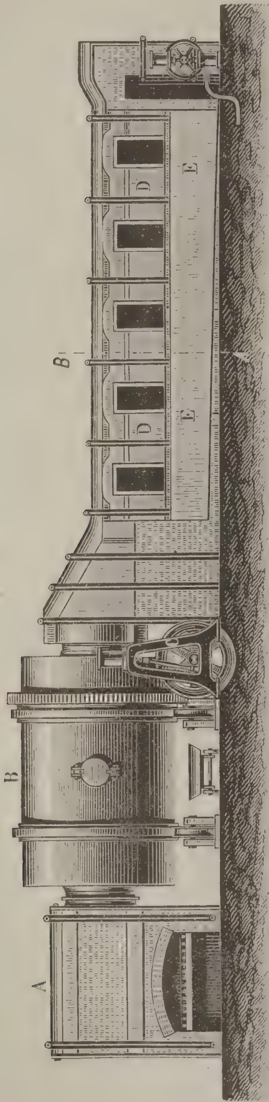


Fig. 94.

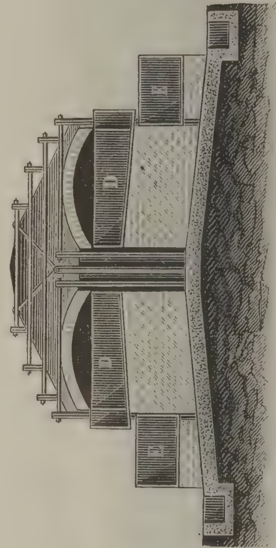


Fig. 96.

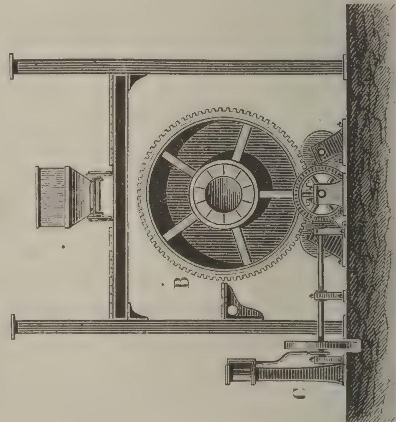


Fig. 95.

Cylinderofen der Fall ist. *EE* ist die wie bei dem gewöhnlichen Ofen mit dem Cylinder verbundene Concentrationspfanne. Die Arbeit in dem rotirenden Ofen ist folgende: Zuerst wird die sämmtliche Kreide und zwei Drittel der Kohle eingefüllt, wobei die Kreide nicht zerschlagen zu werden

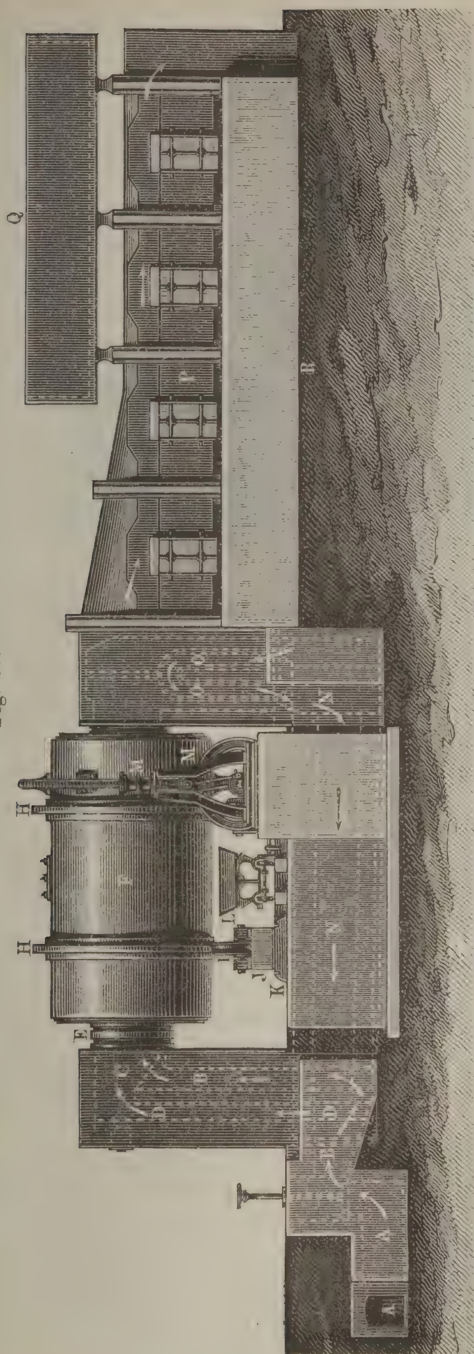
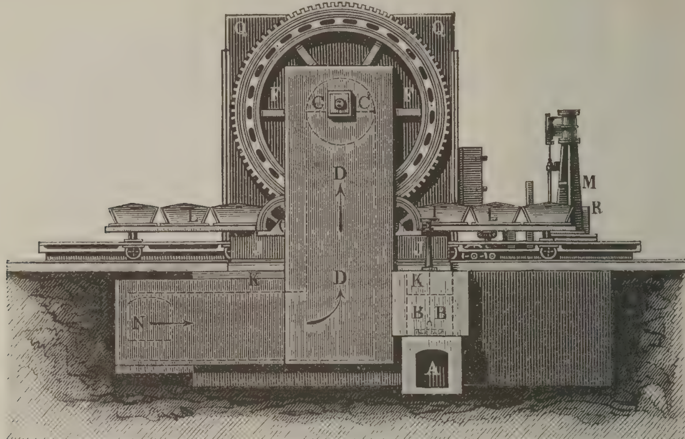


Fig. 97.

braucht, da sie durch das plötzliche Verdampfen der in ihr enthaltenen Feuchtigkeit von selbst zerfällt, und erst, nachdem ein Theil der Kreide in Aetzkalk verwandelt ist, wird das Sulfat mit dem Rest der Kohle eingefüllt. Es geschieht dies, weil, wenn die ganze Mischung, wie bei den Oefen mit Handarbeit, aufeinmal eingetragen wird, eine sehr harte Schmelze resultirt, welche sich schlecht und unvollständig auslaugen lässt. Etwa 25 bis 30 Minuten nach dem Eintragen des Sulfats wird die theilweise Schmelzung desselben durch das Auftreten einer hellgelben Flamme um die Arbeitsthür herum angezeigt. Jetzt wird die bis dahin langsame Drehung des Cylinders sofort in eine schnelle umgesetzt und durch ein Schauloch in dem Pfannengewölbe, am besten durch ein blaues Glas, das Innere regelmässig beobachtet. Sobald die Masse breiartig geworden und hellgelbe Strahlen aus ihr hervorschiessen, ist die Schmelze fertig. Man lässt dann den Ofen noch mehrere Male schnell herumgehen, entfernt die Arbeitsthür und lässt nun die Oeffnung langsam nach unten gehen, so dass die Schmelze in den untergeschobenen Wagen ausfliesst. Die Operation dauert gewöhnlich bei Anwendung von Kalkstein $1^1/_4$ Stunde für das Verkalken und 1 Stunde für das Schmelzen, zusammen $2^1/_4$ Stunden, bei Kreide

$1\frac{1}{2}$ Stunde für das Verkalken und $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde für das Schmelzen, also $2\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden. In der Fabrik zu South-Shields bestand die

Fig. 98.



Beschickung aus 1370 kg Kreide mit 535 kg Kohle, gefolgt von 1220 kg Sulfat und 227 kg Kohle; daraus resultiren täglich 18 000 bis 19 000 kg Rohsoda. In den grösseren oben abgebildeten Oefen wendet man je 1500 kg Sulfat an, täglich also 15 Tonnen, gleich der Production von vier Handöfen.

In neuerer Zeit sind von Mactear u. A. einige wichtige Verbesserungen in der Arbeit im Cylinderofen eingeführt. Die wesentlichste besteht darin, dass man, statt zuerst einen Theil der Kreide zu verkalken, die ganze Beschickung auf einmal einträgt und zuletzt etwas grob gepulverten Kalk (6 bis 10 Proc.) und etwas Asche und Cokes (14 bis 16 Proc.) hinzufügt. Es wird dadurch an Brennmaterial, Capitalaufwand und Arbeit gespart und die erhaltene Schmelze wird leichter durch Wasser ausgezogen. Der Kalkzusatz bewirkt einerseits, dass beim Ausziehen die Masse in Folge des Aufschwellens des sich löschenden Kalkes porös wird, und andererseits kühlt derselbe die geschmolzene Masse ab und verhindert ihre Ueberhitzung während der Umwandlung der letzten Theile des Sulfats. Der Zusatz von Cokesrückständen hat ebenfalls den Zweck, die Schmelze poröser zu machen; man soll dadurch auch noch an Mischungskohlen sparen. Ein Nachtheil bei dem Verfahren ist der, dass die Soda etwas reicher an Schwefelnatrium und dadurch unansehnlicher wird. Eine andere Verbesserung ist von Péchiney angegeben, es wird danach der fertigen Schmelze etwas frisches Sulfat zugesetzt, schnell damit gemischt und die Schmelze dann sogleich ausgezogen. Dadurch werden alle Cyanverbindungen zerstört, so dass sich beim Auslaugen nicht wie gewöhnlich Ferrocyannatrium bilden kann, welches, wie wir schon S. 387 gesehen haben, beim Calciniren zur Entstehung von Eisenoxyd Veranlassung gibt, das die Farbe der Soda beeinträchtigt. Man erhält also nach Péchiney's Verfahren sogleich ganz weisse Soda und kann auch aus den Sodarohlaugen ohne Weiteres gute Krystallsoda erzeugen. Weldon setzt ausser dem Sulfate noch etwas Calciumchlorat zu, wodurch fast

alles Schwefelnatrium in Natriumcarbonat verwandelt und ebenso reine Soda wie bei dem Ammoniaksodaverfahren erhalten wird.

Das Product des Sodaprocesses ist die Rohsoda (*black ash*), eine blasige, schlackenartige, blaugrüne, steinharte, mit Cokesstückchen untermengte Masse. Sie kommt in Form von „Broden“ oder „Bällen“ aus dem Ofen und soll dem Gewichte nach etwa ein und drei Fünftel mal so viel wiegen als das angewandte Sulfat. Die richtig geführte Schmelze gibt ein Brod, welches sich leicht vom Wagen ablöst und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen eine leberbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Brode, welche dagegen vor dem Zerbrechen eine ganz schwarze Farbe zeigen, sind fast immer von ganz schlechter Qualität, und Brode mit blassröthlichen Flecken und rothem Bruche sind so gut wie unbrauchbar. Sie sind überhitzt oder verbrannt und enthalten viel Schwefelnatrium, nach Scheurer-Kestner[1]) Zweifach-Schwefelnatrium, Na_2S_2. Die Rohsoda besteht im Wesentlichen aus Natriumcarbonat und Schwefelcalcium, enthält aber ausserdem noch Kohle, Aetzkalk, Chlornatrium und eine ganze Reihe anderer Substanzen. Von den zahlreichen Analysen mögen die folgenden eine Stelle finden:

	1.	2.	3.	4.
Natriumcarbonat	36·88	44·41	43·27	44·79
Natriumsilicat	1·18	—	—	1·52
Natriumaluminat	0·69	—	—	1·44
Natriumsulfat	0·39	1·54	1·06	0·92
Natriumchlorid	2·53	1·42	1·48	1·85
Aetzkalk	9·27	10·44	7·13	9·68
Calciumsulfid, CaS	28·68	28·87	27·73	29·96
Calciumcarbonat	3·31	3·20	7·52	5·92
Calciumsulfit und -hyposulfit	3·78	—	—	—
Calciumpolysulfid	0·25	—	—	—
Magnesia	—	0·10	0·19	—
Kieselerde	—	0·89	1·74	1·21
Phosphorsaure Erden . . . } Eisenoxyd . . . . }	2·66	1·75	1·48	—
Thonerde	1·13	0·79	0·72	—
Schwefeleisen	0·37	—	—	—
Ultramarin	0·96	—	—	—
Sand	0·90	2·20	2·66	—
Kohle	7·01	5·32	5·28	1·20
Wasser	0·22	—	—	—
	100·21	100·93	100·26	98·49

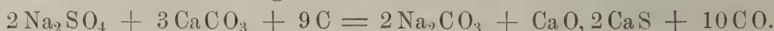
1. Liverpool (Muspratt-Fabrik), von Kynaston analysirt. 2. Jarrow, gewöhnlicher Ofen, von Stohmann untersucht. 3. Jarrow, Cylinderofen, von Stohmann analysirt. 4. Amiens, von Kolb analysirt.

Ausser den angeführten Substanzen finden sich noch einige seltenere in der Rohsoda, wie Titan (0·151 Proc.), Kupfer und Molybdän (0·025 Proc.),

[1]) Bull. soc. chim. 1862, **1**, 172.

Phosphor (0·023 Proc), Tantal (0·017 Proc.), Fluor (0·014 Proc.), Baryum (0·014 Proc.), Nickel, Kobalt (0·013 Proc.), Mangan (0·013 Proc.), Blei (0·013 Proc.) und Spuren von Selen, Arsen, Vanadin.

Von dem chemischen Processe, welchem das kohlensaure Natrium bei Leblanc's Verfahren seine Entstehung verdankt, ist zuerst von Dumas [1]) eine Erklärung gegeben, die lange Zeit unangefochten als die richtige gegolten hat. Nach ihm setzen sich das schwefelsaure Natrium und das kohlensaure Calcium um zu kohlensaurem Natrium und schwefelsaurem Calcium. Da aber das so entstandene kohlensaure Natrium beim Uebergiessen der Soda mit Wasser auf das schwefelsaure Calcium wirken und Veranlassung zum Wiederentstehen von schwefelsaurem Natrium und kohlensaurem Calcium geben würde, so diene der Zusatz von Kohle dazu, das schwefelsaure Calcium in Schwefelcalcium zu verwandeln, das sich mit Kalk, welcher aus dem kohlensauren Calcium entstanden, zu einem Oxysulfid verbinde und dadurch die Eigenschaft verliere, vom Wasser gelöst und durch kohlensaures Natrium zersetzt zu werden. Für das Oxysulfid gibt er die Formel $2\,CaS, CaO$. Der Process würde dann durch die nachstehende Gleichung auszudrücken sein:



$$2\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 9\,C = 2\,Na_2CO_3 + CaO, 2\,CaS + 10\,CO.$$

Alle späteren Untersuchungen haben sich im Wesentlichen darum gedreht, ob ein solches Calciumoxysulfid anzunehmen sei, oder ob die Schmelze Schwefelcalcium enthalte. Von Unger [2]), Brown [3]), E. Kopp [4]) und P. W. Hofmann [5]) ist die erstere, von Kynaston, Gossage, Dubrunfaut, Scheurer-Kestner und Kolb die zweite Ansicht vertheidigt, und diese letztere hat sich dabei als die richtige herausgestellt. Kynaston machte zuerst darauf aufmerksam, dass beim Behandeln von Rohsoda mit Wasser während längerer Zeit der in ihr vorhandene Aetzkalk inclusive des in der Form von $CaO, 2\,CaS$ oder (wie Unger annahm) $CaO, 3\,CaS$ angenommenen sich unter Bildung von Aetznatron vollständig in Calciumcarbonat verwandele, und Gossage [6]) zeigte, dass der Rückstand von der Auslaugung der Soda aus einem Gemenge von Einfach-Schwefelcalcium und Calciumcarbonat bestehe, ohne dass darum Schwefelnatrium in Lösung gekommen sei. Von grösster Wichtigkeit war, dass Gossage die Unlöslichkeit des Einfach-Schwefelcalciums, das er durch Glühen von Gyps mit Kohle erhielt, feststellte. Damit war der ganzen Dumas'schen Theorie der Boden entzogen, die sich ja gerade auf die präsumirte Löslichkeit des Schwefelcalciums gründete. Scheurer-Kestner [7]) bestätigte die letztere Angabe. Er fand, dass Schwefelcalcium sich erst in 12500 Thln. Wasser bei 12·6° löst und dass zwar bei Behandlung desselben mit Natriumcarbonat allmälig Schwefelnatrium und Calciumcarbonat entstehen, aber nicht in stärkerem Maasse, als bei der Behandlung von Rohsoda mit Wasser. Kolb fand ferner, dass man beim Zusammenschmelzen von reinem Natriumsulfat, Kreide und Kohle im Sodaofen in dem der Gleichung



$$Na_2SO_4 + 4\,C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 4\,CO$$

[1]) Traité de chimie 2, 474. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **61**, 129; **63**, 240; **67**, 28. — [3]) Philos. Mag. **34**, 15. — [4]) Compt. rend. **61**, 560. — [5]) Compt. rend. **62**, 291. — [6]) A history of the soda manufacture, S. 15. — [7]) Répert. chim. appl. 1862, 231; Compt. rend. **57**, 1013; **58**, 501.

entsprechenden Verhältnisse eine ebenso gute, ja bessere Ausbeute erhält, als wenn man die Verhältnisse nach der von Dumas gegebenen Gleichung wählt. Spätere Arbeiten von Kopp und P. W. Hofmann haben die Nothwendigkeit der Annahme eines Calciumoxysulfids nicht zu beweisen vermocht.

Die früheren Chemiker hatten ferner stets angenommen, dass bei der Reduction des Natriumsulfats durch die Kohle sich Kohlenoxyd bilde; diese Annahme widersprach den Beobachtungen in der Praxis und Lunge zeigte später, dass sich während der ganzen Zeit, welche die Beschickung zur Fertigmachung in dem Sodaofen bedarf, fast nur Kohlensäure entwickelt. Danach kann jetzt mit grosser Sicherheit der Vorgang im Sodaofen durch die Gleichung ausgedrückt werden:



$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2,$$

welcher vielleicht in den zwei Phasen sich vollzieht:



$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$



$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

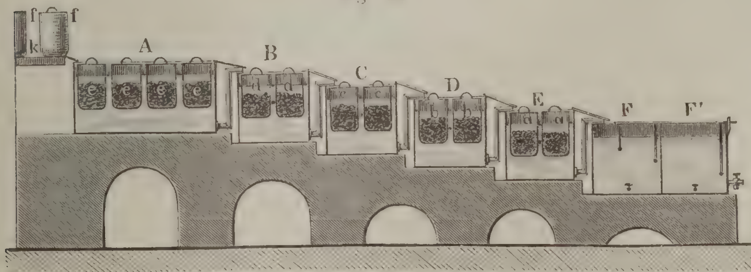
Das zuletzt entstehende Kohlenoxyd, die Bildung der „Kerzen“, wird dann durch die Einwirkung der Kohle auf das Calciumcarbonat bei der zu Ende des Processes sehr erhöhten Temperatur bewirkt:



$$2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO.$$

Anfänglich wurde die Rohsoda direct, wie sie aus dem Sodaofen kam, in den Handel gebracht und namentlich von den Seifensiedern gekauft (*British Barilla*). Jetzt werden aus derselben in den Sodafabriken selbst für den Handel reinere, an kohlensaurem Natrium reichere Fabrikate dargestellt, die gereinigte Soda und das Sodasalz. Die Massen der rohen Soda werden für diese weitere Verarbeitung zunächst zerschlagen, die Stücken wohl auch mit Wasser besprengt, wodurch sie anfangen zu zerfallen, in Folge davon, dass sich der vorhandene Kalk löscht, dann, wenn erforderlich, noch durch gereifte gusseiserne Walzen oder rollende Steine zermalmt. Hierauf wird zum Auslaugen geschritten. Dazu wurde bis vor wenigen Jahren ziemlich allgemein ein von Clement und Desormes construirter Apparat angewandt. Derselbe besteht aus einer Anzahl von länglich vierseitigen Kästen aus starkem Eisenblech (Auslaugekästen), welche terrassenförmig gestellt sind, wie es Fig. 99 zeigt. Die Zahl der

Fig. 99.



Kästen beträgt 12 bis 14, die Abbildung hat nur 5: *A*, *B*, *C*, *D*, *E*. Der oberste Kasten *A* ist von Gusseisen und doppelt so gross als die übrigen.

Durch gebogene Röhren, welche ungefähr 5 Zoll über dem Boden angebracht sind, kann die Flüssigkeit jedes höher stehenden Kastens in den zunächst tiefer stehenden fliessen, also aus *A* nach *B*, aus *B* nach *C* und so fort. Der unterste Kasten *E* gibt die Flüssigkeit in die Klärkästen *FF'* ab, von denen sechs vorhanden sind, und welche unter einander durch Röhren in Verbindung stehen, die etwa 3 Zoll unter dem oberen Rande sich befinden.

Die auszulaugende, zermalmte, rohe Soda kommt in siebartig durchlöcherte Blechgefässe *ff*, *ee*, *dd* u. s. w. Soll das Auslaugen beginnen, so werden die Auslaugekästen mit warmem Wasser gefüllt, hierauf werden zwei Blechgefässe mit Soda mittelst einer durch die Handhaben gesteckten Stange in den untersten Auslaugekasten *E* gehängt, nach 25 bis 30 Minuten herausgenommen, in *D* eingehängt, während in *E* zwei neue kommen, und so wird fortoperirt, so dass nach 8 Stunden, wenn 14 Auslaugekästen vorhanden sind, nicht allein in dem ersten Kasten *A* sich Sodagefässe befinden, welche alle Kästen passirt haben, sondern dass schon zwei solcher Gefässe *ff* aus *A* herausgenommen und zum Abtropfen auf *k* gestellt sind. Nach einer halben Stunde wird aus diesen Gefässen der Rückstand in einen Karren geleert, um aus der Fabrik entfernt zu werden, während *ee* an die Stelle von *ff* zum Abtropfen kommen, *dd* an die Stelle von *ee* u. s. f., in *E* endlich zwei neugefüllte Gefässe. Jedesmal wenn zwei neue Gefässe in den untersten Kasten eingehängt werden, lässt man nun in den obersten Kasten *A* ungefähr doppelt so viel Wasser fliessen, als das Volumen der Soda beträgt. Das Wasser verdrängt die schwerere Lauge am Boden, diese fliesst durch das Rohr in das nächstfolgende Gefäss *B*, macht hier wieder die schwerere Lauge nach *C* überfliessen u. s. w., so dass zuletzt die fast gesättigte Lösung aus *E* in die Klärkästen *FF'* läuft, wo sich die aufgeschwemmten trübenden Substanzen ablagern.

Dieses Verfahren ist in England schon lange, auf dem Continent seit 1862 durch ein noch einfacheres verdrängt worden, dessen Princip nach Scheurer-Kestner zuerst von Buff angegeben und das zuerst von Dunlop praktisch ausgeführt worden ist [1]). Der wesentlichste Vortheil bei demselben ist, dass das lästige Translociren der Soda dabei ganz fortfällt. Die eisernen Auslaugekästen stehen neben einander; die Zahl derselben ist wenigstens vier, doch werden auch selten in der Praxis mehr getroffen. Sie sind aus 8 bis 10 mm dickem Eisenbleche gemacht und enthalten am Boden, auf T-Eisen *bb* (Fig. 100) ruhend, einen aus gelochtem Bleche *cc* bestehenden falschen Boden. In jedem derselben befinden sich ferner zwei Uebersteigröhren *e* und *f* (in Fig. 101 besonders abgebildet), die unten vielfach durchlöchert oder ausgezackt sind und von welchen oben ein seitliches Rohr abgeht, das in das Nachbargefäss mündet. Beide können durch ein Ventil, das in *e* höher steht als in *f*, abgesperrt werden.

In die Gefässe kommt die rohe Soda in Stücken. Wird nun das erste Gefäss mit Wasser gefüllt und lässt man dann Wasser nachfliessen, so ergiesst sich die entstandene Lauge durch das erwähnte Uebersteigrohr auf die Soda des nächsten Gefässes, aus diesem dann, wenn es gefüllt ist, die nun

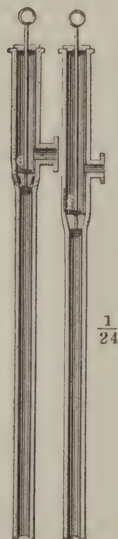
---

[1]) Früher wurde die Erfindung derselben dem Sodafabrikanten James Shanks zugeschrieben. (Hofmann, Report. by the Juries 1862, 22).

concentrirter gewordene Lauge auf die Soda des folgenden Gefässes u. s. f. Da das letzte Gefäss mit dem ersten ebenfalls durch ein Uebersteigrohr in Verbindung steht, so kann jedes der Gefässe zum ersten und letzten gemacht werden. Ist also z. B. die Soda in dem ersten Gefässe ausgelaugt, der Rückstand entfernt und das Gefäss mit frischer Soda wieder gefüllt, so wird

Fig. 100.

Fig. 101.



nun dies Gefäss das letzte, das früher zweite Gefäss das erste. Der Apparat gleicht den Auslauge-Apparaten der Rübenzuckerfabriken, welche nach dem sogenannten Macerations-Verfahren arbeiten. Gestattet die Beschaffenheit der Soda ein gleichmässiges

Durchpassiren der Flüssigkeit, so ist dieser Apparat ohne Frage der rationellste.

Die Rohsoda aus rotirenden Oefen wird schwerer vollständig erschöpft, als die der Oefen mit Handarbeit. Es ist bei ersterer nöthig, das Wasser in den Auslaugekästen durch Einleiten von Dampf zu erwärmen.

Die erhaltene Rohlauge ist stets durch fortgeschwemmten Sodarückstand (hauptsächlich aus Schwefelcalcium, Kieselsäure, Thonerde und Natron bestehend) getrübt, sie kommt deshalb vor dem Eindampfen in grosse Klärkästen, die zweckmässig so stehen, dass die klare Lauge in die Verdampfpfanne abgelassen werden kann. Sie enthält im Wesentlichen kohlensaures Natrium, Aetznatron, Schwefelnatrium, Kochsalz, schwefelsaures Natrium und unterschwefligsaures Natrium. Mohr fand in 100 Lauge aus dem Klärkessel der Fabrik Rhenania bei Aachen:

Kohlensaures Natrium	23·6
Kochsalz	0·5
Schwefelsaures Natrium . . .	0·23
Unterschwefligsaures Natrium .	0·3
Schwefelnatrium	0·13
	24·76.

Die Lauge hatte bei 14° B. das specifische Gewicht 1·252; im Liter waren daher enthalten:

Kohlensaures Natrium	295·5 g
Kochsalz	6·7 „
Schwefelsaures Natrium . . .	2·8 „
Unterschwefligsaures Natrium .	3·8 „
Schwefelnatrium	1·7 „
	310·5 g

Ausserdem ist in den meisten Rohlaugen Eisen als sehr unangenehmer Bestandtheil enthalten, indem die Soda dadurch eine gelbe oder röthliche Farbe erhält. Das Eisen ist als Schwefeleisennatrium und als Ferrocyannatrium gelöst und nur umständlich zu entfernen. In der ersten Form wird das Eisen entfernt, wenn das Schwefelnatrium oxydirt wird, indem sich dann Schwefeleisen ausscheidet. Dies kann durch Einblasen von Luft und Kohlensäure in die Lauge geschehen, wie wir gleich sehen werden, doch sind noch mancherlei Vorschläge zur Entfernung in anderer Weise gemacht. Am raschesten zum Ziele führt das Verfahren von Pauli[1]). Danach wird die Lauge mit einer sehr geringen Menge eines Mangansalzes, z. B. 1 g $MnCl_2$ per Liter Rohlauge versetzt und dann mit Hülfe eines Injectors (am besten mit dem von Körting construirten) Luft und Dampf eingeblasen, bei einer Temperatur von 50 bis 60°. Dadurch bildet sich Mangansuperoxyd, das sogleich das Schwefelnatrium oxydirt, durch den Luftstrom jedoch regenerirt wird, von Neuem oxydirend wirkt u. s. w., so dass binnen Kurzem alles Schwefelnatrium ent-

[1]) Engl. Pat. Nr. 1306 u. 1530 vom 2. u. 18. April 1879; D. R.-P. der chemischen Fabrik Rhenania Nr. 8409 vom 22. Juli 1879. Vergl. Dingl. pol. J. **240**, 55.

fernt ist. Zuletzt lässt man sich die Manganverbindung zu Boden setzen und zieht die klare Lauge ab. Statt Manganchlorür wird meistens direct ein Manganoxyd, z. B. Weldonschlamm angewandt.

Am schwierigsten ist das Ferrocyannatrium zu entfernen. Beim Calciniren der Soda wird es natürlich zerstört, es entsteht aber dabei Eisenoxyd, welches der Soda, wie wir schon gesehen, eine röthliche Farbe verleiht. Beim Arbeiten nach dem Péchiney'schen Verfahren vermeidet man, dass das Salz überhaupt in die Lauge gelangt.

Das Verdampfen der geklärten Lauge geschieht im Allgemeinen in grossen flachen Pfannen aus Eisenblech, die durch die Abzugsgase des Sodaofens erhitzt werden, wie dies schon Seite 387 beschrieben worden ist. Wenn die Lauge, worin schon mehr kohlensaures Natrium enthalten ist, als bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleiben würde, auch bei der höheren Temperatur das Salz nicht mehr gelöst zu erhalten vermag, so erfolgt dessen Ausscheidung als krystallinisches Pulver, und zwar als Salz mit 2 Mol. Wasser: $Na_2CO_3 + 2H_2O$, welches an der Luft leicht noch 1 Mol. Wasser verliert (Seite 357). Man zieht es in dem Maasse, als die Ausscheidung erfolgt, heraus (soggt es), wirft es auf eine mit Bleiplatten überzogene schräge Fläche neben der Pfanne, so dass die anhängende Lauge in die Pfanne zurückfliessen kann, oder auch in hölzerne, mit Blei ausgefütterte Abtropfkästen.

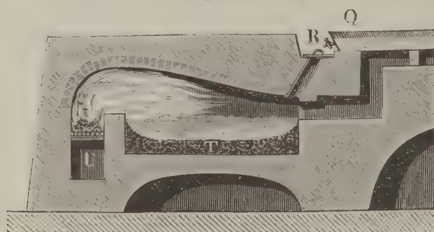
Während des Verdampfens und Aussoggens lässt man immer neue Lauge aus dem Reservoir oder den höher stehenden Pfannen zufliessen, und dies so lange, Wochen oder Monate hindurch, als noch ein genügend reines Salz erhalten wird. Anfangs ist begreiflich in der Lauge die Menge des kohlensauren Natriums sehr überwiegend über die Menge der anderen, oben genannten Bestandtheile der Lauge, aber mit der Zeit wird das Verhältniss immer ungünstiger. Dies hat zur Folge, dass das sich ausscheidende kohlensaure Natrium im Laufe der Verdampfungsperiode immer weniger rein wird, indem sich gleichzeitig mit ihm immer mehr und mehr Kochsalz und schwefelsaures Natrium ausscheiden und die anhängende unreine Mutterlauge das Salz immer stärker verunreinigt. Die schliesslich bleibende Mutterlauge, welche von ihrer durch einen Gehalt an Schwefeleisennatrium bedingten Farbe rothe Lauge genannt wird, enthält vorzugsweise nur Aetznatron und Schwefelnatrium, weil deren reichliches Vorhandensein das Lösungsvermögen der Lauge für die Salze fast auf Null reducirt (siehe unten).

Das ausgesoggte und abgetropfte Salz wird auf dem Herde eines Flammenofens, der mit Cokes geheizt ist, unter Umrühren ausgetrocknet und calcinirt, um das Schwefelnatrium der anhängenden Mutterlauge zu oxydiren und ein völlig weisses Product zu erhalten. Das Product ist die calcinirte gereinigte Soda, das trockne Sodasalz. Die Qualität dieser Soda, der Gehalt an kohlensaurem Natrium, ist sehr verschieden, das heisst, es kommen sehr verschiedene Sorten dieser Soda in den Handel. Sie entstehen dadurch, dass man das während des Eindampfens der Lauge sich ausscheidende Salz, nach der Zeitdauer des Verdampfens, in verschiedene Classen theilt. Das zuerst erhaltene Salz (der erste Ausschlag) liefert die beste Sorte; beim weiteren Verdampfen wird das Salz, wie gesagt, immer weniger rein, und es steht nun im Belieben des Fabrikanten, wie viele Sorten der Waare er darstellen will. Meistens lassen die

Fabrikanten den Gehalt von 5 zu 5 Procent abnehmen und garantiren den Gehalt. Eine Soda, welche 90 Proc. alkalisches Natron enthält, heisst 90grädige Soda; eine Soda von 70 Proc. Gehalt an alkalischem Natron wird 70grädig genannt. Das Uebrige ist schwefelsaures Natrium und Kochsalz, neben einer kleinen Menge von schwefligsaurem Natrium, das bei dem Calciniren entstanden ist (siehe später). Häufig wird auch in der Weise verfahren, dass man die Soda nicht aussoggt, sondern so lange Lauge verdampft, bis das sich ausscheidende Salz bis oben hin reicht und der ganze Inhalt der Pfanne in einen mörtelartigen, dicken Brei verwandelt ist. Der Salzbrei wird dann auf geeigneten Filtern abtropfen gelassen und calcinirt.

Wird die Sodalauge, ohne das sich ausscheidende kohlensaure Natrium herauszuziehen, zur Trockne eingedampft, so dass keine Mutterlauge bleibt, so resultirt natürlich ein gleichartiges Product, ein Product, in welches alle Bestandtheile der Lauge eingehen, namentlich auch das Aetznatron. Das schliessliche Verdampfen der Lauge geschieht dann gewöhnlich in Flammenöfen, wo die heissen Gase über die Lauge streichen und so das Wasser wegführen (Marseiller Ofen). Fig. 102 zeigt einen solchen Ofen. Auf den verticalen Herd des Ofens wird zuerst eine Lage Sodasalz festgestampft, so dass eine pfannenförmige Vertiefung entsteht (T); dadurch wird verhindert, dass die Lauge mit den Steinen in Berührung kommt. Sobald der mit Cokes geheizte Ofen dunkle Rothglühhitze erlangt hat, lässt man aus der Pfanne Q, unter welche die vom Herde abziehende Feuerluft geleitet wird, durch das im Gewölbe des Ofens liegende Rohr von Gusseisen hindurch, die concentrirte Lauge auf das Salz fliessen. Es findet starkes Aufschäumen statt, die Masse bläht sich auf und trocknet leicht aus. Man rührt mit eisernen Krücken um, theils zur Beförderung des Austrocknens, theils um das Product körnig, pulverig zu erhalten. Gegen das Ende steigert man die Temperatur so, dass die färbenden Substanzen und das Schwefelnatrium durch Oxydation zerstört werden. Das calcinirte Sodasalz, welches durch den Gehalt an Aetznatron stark kaustisch ist und deshalb den Namen kaustisches Sodasalz *(sels caustiques)* führt, wird aus dem Ofen gezogen und die Operation sogleich von Neuem begonnen. Bisweilen wird das Verdampfen der Sodalauge durch die vom Sodaofen abziehenden heissen Gase bewerkstelligt.

Fig. 102.



Vollkommen reines kohlensaures Natrium ist die trockne, die calcinirte Soda auch dann nicht, wenn sie durch sorgfältiges Aussoggen in der günstigsten Periode der Verdampfung der Lauge erhalten wurde. Ein wenig schwefelsaures Natrium und Kochsalz enthält sie immer, da begreiflich die anhängende Mutterlauge nicht vollständig abtropft, und auch schwefligsaures Natrium kommt gewöhnlich darin vor. Für die Fälle, wozu reineres Salz erfordert wird, stellt man sich daher aus der calcinirten oder ausgesoggten Soda, die krystallisirte Soda, das krystallisirte Sodasalz dar. Man löst die Soda in heissem Wasser, so dass eine Lösung von etwa 25° B.

entsteht, giebt zu der Lösung ungefähr $^1/_{1000}$ Kalk, welcher sofort in kohlensaures Calcium verwandelt wird, der rasch niederfällt und die Flüssigkeit vollkommen klärt, und zieht dann die heisse Lösung in grosse Krystallisirgefässe von Gusseisen oder Schmiedeeisen ab. Nach etwa 24 Stunden sind Boden und Wände derselben mit grossen Krystallen von $Na_2CO_3 + 10 H_2O$ bedeckt. Man zieht die Mutterlauge ab, spühlt die Krystalle ab, schlägt sie los und lässt sie abtropfen. Nach dem Abtrocknen müssen sie sogleich gut verpackt werden, da sie an der Luft rasch verwittern. Die Mutterlauge kann entweder wieder zum Auflösen von trockener Soda dienen, oder zu der Sodarohlauge gegeben werden.

Soll die krystallisirte Soda nicht aus ausgesoggter Soda bereitet werden, sondern aus Soda, welche durch Eindampfen der Sodalauge zur Trockne und Calciniren des Rückstandes erhalten ist (siehe oben), so giebt man der eingedampften Lauge, ehe sie auf den Calcinirherd kommt, etwas Sägespähne oder Kohlenpulver zu. Dadurch wird beim Calciniren das vorhandene Aetznatron in kohlensaures Natrium verwandelt und auch das vorhandene Schwefelnatrium leichter zerlegt. Das Calciniren setzt man begreiflich so lange fort, bis die Masse vollkommen weiss geworden ist; kommt sie zu früh aus dem Ofen, so erhält man eine gefärbte Lösung aus derselben, indess wird diese Färbung durch etwas Kalk oder Chlorcalcium beseitigt. Am rationellsten ist es, die Rohlauge durch Behandeln mit Kohlensäure, die durch Brennen von Kalk gewonnen wird, oder auch mit Kohlensäure und Luft von Aetznatron und Schwefelnatrium zu befreien. Man nennt den Process Corbonisiren und hat dafür eigene Apparate und Oefen (Carboniröfen) construirt.

Das Krystallisirtsein der Soda ist stets die Bürgschaft bedeutender Reinheit, denn da in der Lösung, aus welcher die Krystalle anschiessen, keine Salze vorkommen, welche mit kohlensaurem Natrium isomorph sind, so kann nichts von den neben dem kohlensauren Natrium in der Lösung vorhandenen Salzen in die Krystalle eingehen, eine Verunreinigung der Krystalle mit diesen Salzen kann daher nur von anhängender oder eingeschlossener Mutterlauge herrühren. Sollte selbst das schwefligsaure Natrium mit kohlensaurem Natrium isomorph sein, was noch ungewiss ist, so kommt dies Salz in der calcinirten Soda doch in so geringer Menge vor, dass es, wegen seiner Leichtlöslichkeit, in der Mutterlauge bleibt. In der nicht calcinirten, nur ausgesoggten Soda fehlt es ganz. Der allgemeineren Anwendung der krystallisirten Soda steht ihr bedeutender, 63 Proc. betragender Wassergehalt entgegen, der nutzlos ist, und für welchen doch bei dem Versande die Fracht bezahlt werden muss. Auch reicht die weniger reine, bequem zu erhaltende calcinirte Soda für die meisten Zwecke vollkommen aus (siehe hierüber S. 356 u. f.). Die krystallisirte Soda wird in grossen Mengen, namentlich für häusliche Zwecke, zur Wäscherei angewandt und deshalb häufig gradezu als „Waschkrystall" bezeichnet. Man hat vielfach versucht, die krystallisirte Soda unmittelbar aus der Sodarohlauge darzustellen, doch ohne erheblichen Erfolg. Nur das combinirte Péchiney-Weldon'sche Verfahren (S. 392) liefert Laugen, aus welchen vielleicht direct Krystallsoda zu erhalten ist.

Zur Verarbeitung der rothen Mutterlauge von der Bereitung des trocknen Sodasalzes durch Aussoggen u. s. w. sind zahlreiche Vorschläge

gemacht worden. Hat man in die Verdampfpfannen lange Zeit hindurch Rohlauge nachfliessen lassen, so häufen sich, wie schon oben angeführt, Aetznatron und Schwefelnatrium, weil sie sehr löslich, in der Mutterlauge so an, dass sie den vorhandenen Salzen, namentlich dem kohlensauren und schwefelsauren Natrium das Lösungswasser entziehen und deren Ausscheidung veranlassen. Die Mutterlauge enthält dann, wie gesagt, überwiegend Aetznatron und Schwefelnatrium, letzteres wenigstens zum Theil als Mehrfach-Schwefelnatrium. Neben diesen findet sich Kochsalz, etwas unterschwefligsaures Natrium und auch eine lösliche Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium, deren Entstehung sich leicht erklären lässt.

Man dampft die Mutterlauge ein, setzt schliesslich Sägespähne oder Kohlenstaub zu und calcinirt den Rückstand im Flammenofen, verfährt also mit der Mutterlauge so, wie in gewissen Fällen mit der Sodarohlauge selbst verfahren wird (siehe oben). Es entsteht aus dem Aetznatron kohlensaures Natrium, das Schwefelnatrium wird theils oxydirt, theils durch die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf so zersetzt, dass der Schwefel desselben als Schwefelwasserstoff weggeht. Beringer[1]) empfahl schon vor längerer Zeit, über die mit Kohle gemengte Masse Wasserdampf und Kohlensäuregas zu leiten, um diese Zersetzung sicher zu bewerkstelligen.

Jetzt wird das Aetznatron und das Schwefelnatrium der Mutterlauge in der S. 401 angegebenen Weise durch Kohlensäuregas in kohlensaures Natrium umgewandelt. Die dazu dienenden Vorrichtungen sind den Cokesthürmen oder Regenkammern ähnlich, welche zur Verdichtung des Salzsäuregases gebraucht werden (S. 384 u. f.); die Lauge fällt darin in der Atmosphäre des eingeleiteten Kohlensäuregases nieder. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die Zersetzung des Schwefelnatriums unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff erfolgt. In der Fabrik von Shank sind die hohen Cokesthürme von Eisenblech, und es befindet sich in ihnen, über dem unteren Boden, ein durchlöcherter Boden, Siebboden, auf welchem die Cokes ruhen. In den Zwischenraum zwischen beiden Böden tritt das Kohlensäuregas, das aus Kalkstein durch Brennen entwickelt wird, durch ein Rohr ein. Wird das Kohlensäuregas durch Verbrennen von Cokes erzeugt, so ist ihm atmosphärische Luft beigemengt, welche Veranlassung gibt zur Entstehung von unterschwefligsaurem Natrium aus dem Schwefelnatrium. Das Abflussrohr für die carbonisirte Lauge muss begreiflich durch die Lauge abgesperrt sein, damit das Kohlensäuregas nicht aus demselben entweichen kann. Die oben auf die Cokes sich ergiessende, verdünnte, gelbe Mutterlauge fliesst vollkommen farblos ab und auch klar, da die Cokes zugleich als Filter dienen. Sie wird zum Theil zum Auslaugen der rohen Soda verwandt (Fleck[2]).

Da die Mutterlauge vorzugsweise Aetznatron und Schwefelnatrium enthält, wenn die Sodalauge hinreichend eingedampft wurde (siehe oben), und da sich, was von Salzen in ihr noch zurückgeblieben ist, theilweise noch bei weiterem Eindampfen abscheidet, so ist es am vortheilhaftesten, sie unmittelbar auf Aetznatron zu verarbeiten, in einer Weise, wobei das Schwefelnatrium zersetzt und das Zersetzungsproduct abgeschieden wird.

---

[1]) Pharmaceut. Centralbl. 1838, 559. — [2]) Dingl. pol. J. **166**, 357. Wagn. Jahresber. 1862, 225.

Auch aus der Sodarohlauge wird jetzt eine bedeutende Menge Aetznatron dargestellt, indem sie durch Kalk kaustisch gemacht und eingedampft wird. Das so erhaltene Aetznatron tritt dann an die Stelle der Soda für alle Zwecke, wo aus dieser erst durch Behandeln mit Kalk Aetzlauge bereitet werden müsste, z. B. bei der Seifenfabrikation und dem Büken. In der That ist schon jetzt das Aetznatron ein erheblicher Handelsartikel geworden.

Zur Darstellung des Aetznatrons aus Rohlauge wird diese, bis zum specifischen Gewichte 1·080 verdünnt, in halbcylindrischen Gefässen mit Kalk versetzt, der sich in der Flüssigkeit selbst löscht, durch eingeleiteten Dampf erwärmt und durch ein Rührwerk oder Luftinjectoren eine fortwährende Bewegung der Flüssigkeit hervorgebracht. Nachdem die Lauge völlig kaustisch geworden, lässt man sich dieselbe durch Absetzen klären, bringt den Schlamm auf ein Filter und verdampft die klare Lauge in flachen eisernen Pfannen. Wenn das specifische Gewicht bis auf 1·35 gestiegen ist, lässt man erkalten, giesst von den ausgeschiedenen Salzen ab, verdampft dann unter Zusatz von salpetersaurem Natrium (Chilisalpeter) in eisernen Kesseln noch weiter und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen. Das Salpetersäure-Salz oxydirt das Schwefelnatrium und Schwefeleisen, natürlich auch vorhandenes unterschwefligsaures Natrium, unter Entwickelung von Ammoniak, auch wohl Stickstoff. Von den Oxydationsproducten, schwefelsaurem Natrium und Eisenoxyd, kommt letzteres theils als Schaum an die Oberfläche, welcher abgenommen wird, theils lagert es sich als Schlamm ab oder brennt mit anderen Verunreinigungen der Schmelze so fest auf, dass das farblos schmelzende Aetznatron ausgeschöpft werden kann. Man giesst es in eiserne Kästen, in denen es zu einer weissen, oder bläulichweissen, durchscheinenden Masse erstarrt.

Nach Fleck [1]) operirt man in einer englischen Fabrik auf folgende Weise. Wenn die Mutterlauge den Siedepunkt 135° C. erreicht hat, setzt man ihr etwas Natriumsalpeter zu, was starkes Aufschäumen und Veränderung der Farbe zur Folge hat. Erst mit dem Uebergehen der Salzmasse in den schmelzenden Zustand hört das Aufschäumen auf, beginnt aber von Neuem, sobald man der noch rothgelben Masse wiederum etwas Salpeter zugibt. Es entweichen dann Gase, und auf der Oberfläche scheidet sich eine dünne Schicht von Graphit aus, ein Product der Zersetzung der früher entstandenen Cyanverbindungen. Nach der Ausscheidung des Graphits wird die Schmelze hell und durchscheinend; man schöpft dieselbe von dem am Boden befindlichen Schlamme ab und giesst sie in eiserne Gefässe, wo sie zu einer ganz weissen Masse erstarrt. Die Menge des Natriumsalpeters, welche man verwendet, beträgt etwa 1 Proc. des resultirenden Aetznatrons, nach Anderen 3 bis 4 Proc.; sie ist jedenfalls von der Menge des vorhandenen Schwefelnatriums abhängig. Will man dem Aetznatron den bläulichen Schein geben, den die Handelswaare gewöhnlich hat, so braucht man nur ein wenig Salpeter im Ueberschusse anzuwenden; es entsteht dann wohl etwas mangansaures Natrium. Nach Pauli [2]) wird das Product vorzüglich rein, wenn man es längere Zeit hindurch, mehrere Stunden, schmelzend erhält. Es bilden sich dann Ausscheidungen von

---

[1]) A. a. O. — [2]) Dingl. pol. J. **164**, 75. Pol. Centralbl. 1862, 1237. Auch pol. Centralbl. 1862, 1030, und Wagn. Jahresber. 1862, 231 u. 233.

Salzen, von denen sich die Schmelze, nachdem der Schaum abgenommen worden, ganz rein abschöpfen oder abgiessen lässt. Neuerdings oxydirt man meistens statt durch Salpeter durch eingeblasene Luft. Aus den rothen Mutterlaugen wird in ganz derselben Weise Aetznatron gewonnen, nur braucht man diese nicht mit Kalk zu behandeln, da sie genügend Aetznatron enthalten. Gewöhnlich stellt man daraus ein gelbliches Aetznatron (*Cream Caustic*) dar, doch kann man auch bei sorgfältiger Arbeit ein ganz weisses Product erhalten, wie dies z. B. in Aussig geschieht. Ausser in England wird namentlich in Deutschland und Oesterreich Aetznatron fabricirt, wo es zur Alizarinfabrikation ausgedehnte Anwendung findet. In Frankreich wird nur wenig dargestellt.

Wenn man die Rohlauge mit Kohlensäuregas behandelt, auf die Weise, wie es oben für die Mutterlauge angegeben ist, so wird sie begreiflich ebenfalls vom Schwefelnatrium befreit, da aber zugleich das Aetznatron in kohlensaures Natrium verwandelt wird, so ist diese Art der Entschwefelung nur anwendbar, wenn die Mutterlauge der Lauge nicht auf Aetznatron verarbeitet werden soll.

Das Ausbringen der Soda nach dem Leblanc-Process bleibt hinter der Theorie weit zurück. 100 Thle. reines Natriumsulfat geben theoretisch 74·65 Thle. reines Natriumcarbonat, entsprechend 43·66 Thln. Na_2O (alkalimetrisch nachweisbares, „nutzbares“ Natron), 100 Thle. 96procentiges Sulfat, 71·66 Thle Na_2CO_3 oder 41·91 Thle. Na_2O. In den besten englischen Fabriken werden jedoch aus 100 Thln. 96procentigem Sulfat nur 69 bis 70 Thle. einer nicht reinen, etwa 89procentigen Soda erhalten, entsprechend 35·8 bis 36·40 Thln. Na_2O. Man erhält also nur 85·7 Proc. der möglichen Ausbeute oder hat einen Verlust von 14·3 Proc. In Deutschland erhält man nach Landolt aus 100 Thln. reinem Natriumsulfat durchschnittlich 64 Thle. Carbonat oder 37·43 Thle. Natron, dies ist auf 96-procentiges Sulfat bezogen 35·9 Proc. Natron. Nach Schaffner erhält man jedoch aus 100 Thln. Sulfat nur 70 Thle. Soda von 90 Proc. oder 63 Thle. reine Soda, eine Angabe, welche mit den in England gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Die grösste Menge der Soda wird in England producirt. Die Fabrikation concentrirt sich dort auf zwei Districte, nämlich auf das südliche Lancashire und die Ufer des Tyne-Flusses (Newcastle). Bekannt ist ausserdem in Schottland die Fabrik von Tennant in St. Rollow bei Glasgow, früher die grösste aller Sodafabriken. Im Jahre 1852 wurde in den englischen Sodafabriken dargestellt:

Calcinirte Soda . . .	71 193 Tonnen,	Werth	711 930 Pfd.-St.
Krystallsoda . . .	61 044 „	„	305 220 „
Bicarbonat	5 762 „	„	86 430 „
Chlorkalk	13 100 „	„	131 000 „
			1 234 580 Pfd.-St.

Im Jahre 1862 dagegen:

Calcinirte Soda . .	156 000 Tonnen	Werth 2 500 000 Pfd.-St.
Krystallsoda . . .	104 000 „	
Bicarbonat	13 000 „	
Chlorkalk	20 800 „	

Die Fabrikation hatte sich also innerhalb zehn Jahren verdoppelt. Im Jahre 1866 betrug die Gesammtproduction im Tyne-Districte 216 330 Tonnen, in Lancashire 220 387 Tonnen, also zusammen 436 717 Tonnen mit einem Gesammtwerthe von 3 936 828 Pfd.-St. (ohne die schottischen und irischen Fabriken). Im Jahre 1876 wurden in England 430 800 Tonnen Soda von 48 engl. Grad producirt und davon 270 856 Tonnen exportirt.

In Frankreich wurden an Kochsalz zum Zwecke der Sodaindustrie (einschliesslich des nach dem Ammoniakverfahren zersetzten) verbraucht:

Im Jahre 1872 . . .	116 687 000 kg
„ „ 1874 . . .	124 550 000 „
„ „ 1876 . . .	125 168 000 „
„ „ 1877 . . .	142 000 000 „

Der Import betrug im Jahre 1872 an Krystallsoda 4315 Tonnen, an calcinirter Soda 5670 Tonnen, im Jahre 1876 3607 resp. 5908 Tonnen, der Export dagegen 1872 an Krystallsoda 360 Tonnen, an calcinirter Soda 5219 Tonnen, im Jahre 1876 844 resp. 6914 Tonnen.

In Deutschland ist die Sodaindustrie ebenfalls sehr entwickelt, doch producirt dasselbe nicht genug, um den ganzen Bedarf zu decken. Die Totalproduction betrug nach Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung in Tonnen:

Im Jahre	Sulfat	Calcinirte Soda	Krystallsoda	Aetznatron
1867	35 767	26 249	6 027	890
1868	34 547	26 106	5 689	1 054
1869	36 801	26 644	6 068	1 332
1870	36 977	27 407	6 316	1 473
1871	41 669	31 168	6 243	1 685
1872	51 618	36 227	6 439	1 986
Zahl der Fabriken .	15	15	8	9

Der Import betrug nach Hasenclever (nach Abzug der ausgeführten Quantitäten), auf 90procentige Soda berechnet, im Jahre

1872	1873	1874	1875	1876
14 382	18 908	26 495	30 481	32 092 Tonnen.

Die Gesammtproduction der Deutschen Sodafabriken beträgt nach Hasenclever seit Jahren (berechnet auf 90procentige Soda) annähernd 58 000 Tonnen pro Jahr, so dass der Import 25 Proc., 1875 sogar 52·5 Proc. der inländischen Fabrikation betrug.

Der Rückstand vom Auslaugen der Soda, der Sodarückstand, dessen Menge für jede Tonne fabricirter Soda etwa 2 Tonnen im feuchten oder $1^1/_2$ Tonnen im trocknen Zustande beträgt, ist eine dunkelgraue bis schwarze Masse und enthält im Wesentlichen Schwefelcalcium, Calciumcarbonat und -hydrat, neben einer ganzen Reihe anderer Bestandtheile, wie die unten folgenden Analysen zeigen. Die dunkle Farbe desselben wird theils durch unverbrannte Kohle, theils durch Schwefeleisen bedingt. Die Analyse eines ganz frisch aus dem Laugengefäss entnommenen Rückstandes (von Lunge) ergab:

Schwefelcalcium, CaS	39·42
Calciumcarbonat	22·64
Kalkhydrat	9·95
Natriumcarbonat	3·95
Calciumsilicat	3·19
Schwefeleisen	3·07
Sand	13·72
Cokes	2·36
Thonerde	0·76
	99·06.

Die Analysen anderer Sodarückstände, die wahrscheinlich schon etwas oxydirt waren, ergaben:

	1.	2.
Schwefelcalcium, CaS	29·30	38·00
Calciumbisulfid, CaS_2	4·67	—
Calciumcarbonat	19·56	26·62
Kalkhydrat	14·85	14·77
Calciumsulfat	3·69	2·60
Calciumhyposulfid	4·12	—
Schwefelnatrium	1·78	9·94
Chlornatrium	—	0·15
Magnesiumsilicat	6·91	—
Eisenoxyd	3·70	2·60
Thonerde	—	2·91
Cokes	2·60	5·35
Sand	3·09	—
Wasser	6·05	—
	100·32	102·94.

1. ist ein Rückstand aus Ringkuhl, von Unger analysirt; 2. aus Dieuze, von Hofmann analysirt.

Dieser Rückstand ist die Quelle grosser Unannehmlichkeiten, da er einerseits grossen Raum einnimmt, andererseits die durch Oxydation aus ihm entstehenden Producte die Luft und das Wasser ringsum verpesten. Durch die Einwirkung der Luft erfolgt in losen Haufen eine so energische Oxydation, dass bei grösseren Mengen dadurch Erhitzen bis zum Glühen eintreten kann; der inzwischen abgeschiedene Schwefel entzündet sich dann und es verbreitet sich der Geruch nach schwefliger Säure. Daneben tritt in Folge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf das Schwefelcalcium oder entstandenes Calciumsulfhydrat, noch mehr durch die der gebildeten Schwefelsäure Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, und durch einsickerndes Wasser fliesst von dem Haufen eine gelbe stinkende Lauge ab, welche fliessendes Wasser zu Trinkwasser untauglich macht, die Fische darin tödtet und selbst die Fundamente der Mauern beschädigen kann. Bei diesen Oxydationsvorgängen entstehen aus dem unlöslichen Schwefelcalcium das lösliche Calciumsulfhydrat, Calciumpolysulfid, Calciumhyposulfid, sowie auch die entsprechenden Natriumverbindungen, daneben auch unlösliches Calciumsulfit, Gyps und freier Schwefel.

Kuhlmann beobachtete in sich oxydirenden Haufen von Sodarückstand schöne goldgelbe Krystalle von der Zusammensetzung $CaSO_3 + 2CaS + 6H_2O$. Die gelben Schwefellaugen enthalten nach Stahlschmidt[1]) eine Verbindung von Calciumtetrasulfid, CaS_4, mit Calciumoxyd, $4CaO, CaS_4 + 18H_2O$, welche sich bei Monate langem Aufbewahren bei Luftabschluss aus derselben in prachtvollen orangerothen Spiessen abscheidet und sogleich durch absoluten Alkohol in Form schillernder Blättchen und Nadeln ausgefällt wird. Diese Verbindung wurde schon von H. Rose dargestellt und später von Schöne[2]) genauer untersucht, welcher die Zusammensetzung derselben feststellte und zugleich zeigte, dass das Calcium gar nicht mit weniger als 4 Atome Schwefel in Lösung bestehen kann. Bringt man weniger als 3 Atome Schwefel auf 1 Mol. CaS mit Wasser in Berührung, so geht nur soviel CaS in Lösung, als zur Bildung von CaS_4 nöthig ist. Durch Wasser allein wird das Schwefelcalcium allmälig unter Bildung von Calciumhydroxyd und Calciumsulfhydrat zersetzt, welches letztere in Wasser löslich ist:



$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2.$$

Die vollständige Analyse der Lauge ergab Stahlschmidt, dass 25 ccm derselben enthielten:

CaS_5	0·309	g
$4CaO, CaS_4 + 18aq.$ . . .	1·106	„
$CaSO_4$	0·0333	„
$CaSO_3$	0·275	„
$Na_2S_2O_3$	0·8453	„
CaH_2S_2	0·0704	„
NaHS	0·3869	„
S	0·1213	„

Um den angegebenen Belästigungen durch die Sodarückstände enthoben zu sein, verfährt man in England in fast allen Fabriken am Tyne in der Weise, dass man den Rückstand in kleine Waggons schaufeln und auf der Eisenbahn an das Werft fahren lässt, wo dieselben auf eigens gebaute Schiffe verladen und mindestens 5 km vom Ufer ins Meer versenkt werden. Diese Schiffe (*hopper*) sind mit Fallthüren versehen, die nur geöffnet zu werden brauchen, damit der Sodarückstand in das Meer stürzt. Diese Wegschaffung ist natürlich nur an Localitäten möglich, die mit dem Meere in unmittelbarer naher Verbindung stehen, und ausserdem eine ziemlich kostspielige Operation, welche die Tonne Soda ungefähr um 1 Mark vertheuert. Es sind deshalb viele Vorschläge gemacht worden, den Rückstand in irgend einer Weise zu verwenden. Juncker[3]) schlug ihn als Mittel gegen Hausschwamm vor, wozu er sich ausserordentlich gut eignen soll, Lieschning[4]) gegen die Kartoffeln- und Traubenkrankheiten, Deacon[5]) als Baumaterial, gemischt mit Sand, Kuhlmann[6]) zu dem gleichen Zwecke, zusammengemahlen mit Schwefelrückständen, Varrentrapp[7]) zur Herstellung von Fusswegen, als Unterlage für den Schotter der Chausseen, an Stelle des Schotters selbst zur Aus-

---

[1]) Dingl. pol. J. **205**, 229. — [2]) Pogg. Ann. 1862, **117**, 58. — [3]) Dingl. pol. J. **184**, 543. — [4]) Pol. Centr. 1863, 1242. — [5]) Dingl. pol. J. **162**, 279. — [6]) Dingl. pol. J. **162**, 46. — [7]) Dingl. pol. J. **158**, 420.

füllung zwischen den Eisenbahnschienen, Lunge[1]) zur Herstellung von Flaschenglas. Am erwünschtesten würde es natürlich sein, den Schwefel des Rückstandes wieder zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzen zu können, da ja der Rückstand den gesammten Schwefel des zur Herstellung der Soda nöthigen Sulfats enthält. Der Schwefel hätte dann nur einen Kreislauf zu machen, er kehrte immer wieder in die Schwefelsäurefabrik zurück. Selbstverständlich wird dabei vorausgesetzt, dass die so dargestellte Schwefelsäure billiger zu stehen komme, als die auf andere Weise bereitete. Es lag sehr nahe, das Schwefelcalcium des Rückstandes durch die bei der Sulfatbildung gewonnene Salzsäure zu zersetzen, das auftretende Schwefelwasserstoffgas zu verbrennen und die entstehende schweflige Säure in die Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu leiten. Dies Verfahren wurde zu der Zeit empfohlen, wo die Salzsäure auf andere Weise nicht verwerthet werden konnte, dem Fabrikanten eine Last war. Abgesehen davon, dass diese Säure jetzt nicht mehr so werthlos ist, reicht die Menge davon, welche bei der Sulfatbildung fällt, für die Zersetzung des Schwefelcalciums des Rückstandes nicht aus, ungeachtet sich die Zersetzung so ausführen lässt, dass nicht auch das kohlensaure Calcium des Rückstandes Zersetzung erleidet. Gossage machte schon im Jahre 1838 darauf aufmerksam, dass Schwefelcalcium im feuchten Zustande durch Kohlensäuregas zersetzt werde, und suchte später diese Beobachtung auch praktisch zu verwerthen. Der Versuch missglückte jedoch völlig, da das Verbrennen des Schwefelwasserstoffs zu schwefliger Säure, um diese in Bleikammern zu verwerthen, auf grosse Schwierigkeiten stiess und die producirte Schwefelsäure nicht entfernt die Kosten deckte. Auch der neuere Vorschlag von Gossage, das Schwefelwasserstoffgas durch Eisenoxyd (Magneteisenstein, geglühten Spatheisenstein, geröstete Kiese u. s. w.) zu zersetzen, ähnlich wie dies bei der Reinigung des Leuchtgases durch Laming's Masse geschieht, und das hierbei gebildete Schwefeleisen in Kiesöfen zu verbrennen, hatte im Grossen keinen Erfolg. Nach einem anderen Vorschlage von Gossage sollte man das Schwefelwasserstoffgas in Eisenchloridlösung leiten, welches dadurch unter Schwefelausscheidung in Eisenchlorür übergeht, und letzteres sollte durch Einwirkung der Luft wieder in Chlorid übergeführt werden; aber das ging eben im Grossen sehr schwer in hinreichender Vollständigkeit an. Favre schlug vor, das entwickelte Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von schwefliger Säure zu leiten, für welche die Säure durch Verbrennen von Schwefel, von Kiesen oder von einem Theile des Schwefelwasserstoffs zu erhalten ist, und den ausgeschiedenen Schwefel für die Schwefelsäurefabrikation zu verbrennen. Dieser Vorschlag wurde später von einer ganzen Reihe Techniker auszuführen gesucht, so von Gossage, Brunfaut, Weldon u. A., scheiterte aber einerseits daran, dass bei der genannten Reaction nicht allein Schwefel, sondern auch Polythionsäuren gebildet werden, hauptsächlich aber, weil der ausgeschiedene Schwefel so fein vertheilt ist, dass er sich auch in Laboratorien nur schwer filtriren lässt und der Abscheidung desselben in der Technik daher unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Erst in neuer Zeit ist es Schaffner und Helbig gelungen, die letztere Schwierigkeit durch Zusatz von Salzlösungen zu überwinden.

---

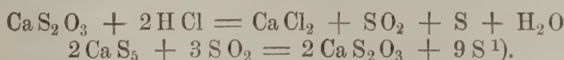
[1]) Dingl. pol. J. **216**, 375.

Ausser durch Abscheidung des Schwefels der Sodarückstände in Form von Schwefelwasserstoff ist die Verwerthung desselben auch in anderen Formen angestrebt worden und ein allerdings nur theilweiser Erfolg auch in der That bei zweien derselben erreicht worden, nämlich mit der Darstellung von Hyposulfiten des Calciums und Natriums und mit derjenigen von elementarem Schwefel. Ohne hier auf die zahlreichen früheren erfolglosen Vorschläge einzugehen, wollen wir gleich die drei in der Praxis jetzt angewandten Verfahren zur Regeneration des elementaren Schwefels besprechen. Es sind dies die Verfahren von Schaffner, Mond und P. W. Hofmann. Dieselben gründen sich sämmtlich darauf, einerseits eine Lösung von Calciumpolysulfid, andererseits von Hyposulfit darzustellen und diese Lösungen mit Salzsäure zu zersetzen. Es wird dann das Hyposulfit unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure, das Polysulfid ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel und unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt, welcher letztere mit der schwefligen Säure wiederum freien Schwefel bildet. Man sieht, dass es auf diese Weise möglich sein muss, die Laugen so zu mischen, dass bei Zusatz von Salzsäure nur freier Schwefel entsteht. Nehmen wir als Polysulfid Fünffach-Schwefelcalcium CaS_5 an, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:



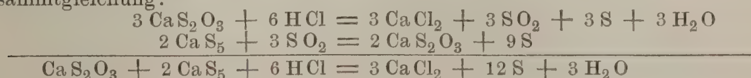
$$CaS_2O_3 + 2\,CaS_5 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 12\,S + 3\,H_2O.$$

Diese Gleichung gilt sowohl für das Schaffner'sche als Mond'sche Verfahren, wenn auch die einzelnen Phasen der Reaction für beide etwas verschieden sind. Obgleich das Verfahren von Mond zuerst patentirt worden ist (13. August 1862), so hatte doch Schaffner sein Verfahren fast gleichzeitig mit Mond (unabhängig von diesem) ausgearbeitet und nur durch ein Versehen später patentiren lassen. Nach Schaffner werden die Sodarückstände über eine etwa 3 bis 4 m hohe Mauer gestürzt, so dass dieselben in grosse Haufen zu liegen kommen, und während etwa drei Wochen der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt. Wenn sie im Inneren eine gelbgrüne Farbe angenommen, werden sie aufgehackt, die grösseren Stücke zerschlagen und das Ganze zur besseren Oxydation noch 24 Stunden liegen gelassen, worauf sie ausgelaugt werden. Dies geschieht in ähnlicher Weise, wie es oben für die Rohsoda beschrieben; die Lauge wird abgezogen und der Rückstand, am einfachsten direct in den Kästen, noch mehrmals (durch Einblasen von Luft) oxydirt und wieder ausgelaugt. Die Laugen enthalten dann wesentlich Calciumpolysulfid, Hyposulfit und Sulfhydrat. Die Zersetzung derselben geschieht nach einem sehr sinnreichen, durch einen eigenen Apparat verwirklichten Principe, welches darauf beruht, dass einerseits Calciumhyposulfit durch Salzsäure unter Bildung von Schwefel und schwefliger Säure zersetzt wird, andererseits Calciumpolysulfid durch schweflige Säure in Calciumhyposulfit unter Abscheidung von Schwefel verwandelt wird:



$$CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O$$
$$2\,CaS_5 + 3\,SO_2 = 2\,CaS_2O_3 + 9\,S\ [1]).$$

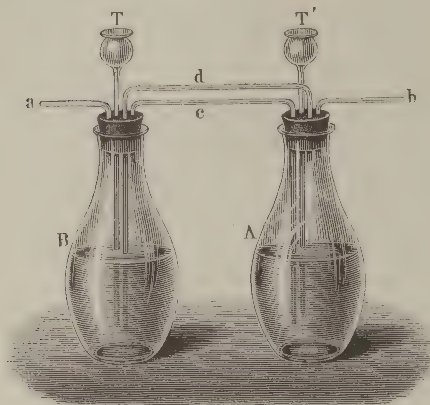
[1]) Die Combination dieser Gleichungen gibt wieder die oben angeführte Gesammtgleichung:



$$3\,CaS_2O_3 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,SO_2 + 3\,S + 3\,H_2O$$
$$2\,CaS_5 + 3\,SO_2 = 2\,CaS_2O_3 + 9\,S$$
$$\overline{CaS_2O_3 + 2\,CaS_5 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 12\,S + 3\,H_2O}$$

Die Ausführung dieser Reactionen lässt sich am besten durch den Fig. 103 abgebildeten Apparat veranschaulichen. Die beiden Kolben *A* und *B* sind mit Schwefellauge[1]) gefüllt. Man schliesst das Röhrchen *a* mit einem Stücke Kautschuckschlauch und Glasstab und giesst durch das Trichterrohr *T* Salzsäure in den Kolben *B* ein. Diese wirkt zuerst vorzugsweise auf das Polysulfid und Sulfhydrat, so dass sich unter Abscheidung von Schwefel Schwefelwasserstoff entwickelt, der durch das Rohr *c* und von da durch *b* entweicht; bei weiterem Zusatze von Salzsäure wird auch das Hyposulfit zersetzt und es entweicht nun schweflige Säure, welche durch *c* in die Lauge des Kolbens *A* geführt und von dieser unter Bildung von Hyposulfit zersetzt wird. Zuletzt erwärmt man den Kolben *B*, um sämmtliche schweflige Säure auszutreiben, entleert ihn dann, sammelt den abgeschiedenen Schwefel und beschickt ihn von Neuem mit Schwefellauge. Es wird nun das Röhrchen *b* geschlossen und der Inhalt des Kolbens *A* mit Salzsäure zersetzt. Da in diesem alles Polysulfid in Hyposulfit verwandelt ist, so wird sich (unter Abscheidung von Schwefel) nur schweflige Säure entwickeln und das Polysulfid von *B* in Hyposulfit übergeführt werden. Wenn die Zersetzung in *A* beendet ist, so sammelt man wieder den Schwefel, lässt das Chlorcalcium fortlaufen und beschickt von Neuem mit Schwefellauge. So geht das Spiel hin und her und bei richtiger Zusammensetzung der Lauge wird ohne Gasentwickelung (abgesehen das erste Mal) nur Schwefel abgeschieden. Der von Schaffner im Grossen angewandte gusseiserne Apparat ist in Fig. 104 abgebildet, wobei die Buchstaben dieselben Theile wie in dem schematischen Apparate bezeichnen. In neuerer Zeit ist übrigens Schaffner zur Ausfällung des Schwefels im offenen Gefässe (wie Mond) übergegangen. — Der abgeschiedene Schwefel ist sehr leicht und porös, auch mit Gyps verunreinigt und wird einem Schmelzprocesse unterworfen. Dies geschieht durch Erhitzen desselben mit Wasser unter einem Ueberdrucke von $1^3/_4$ Atmosphären, da das Schmelzen im Kessel nur schwierig und unter Verlust ausführbar ist. Dabei wird nicht allein die dem Schwefel noch anhängende Chlorcalciumlauge aufgenommen, sondern auch der eingeschlossene Gyps als feines Krystallpulver in dem Wasser suspendirt abgeschieden, so dass der geschmolzene Schwefel rein in geeignete Formen abgelassen werden kann. Um in dem Schwefel vorhandenes Arsen zu entfernen und den Kessel vor etwa vorhandener Säure zu schützen, wird bei diesem Schmelzprocesse etwas Kalkmilch hinzugefügt, durch welche alles Arsen als sulfarsensaures Salz in Lösung gebracht wird. Damit der Schwefel

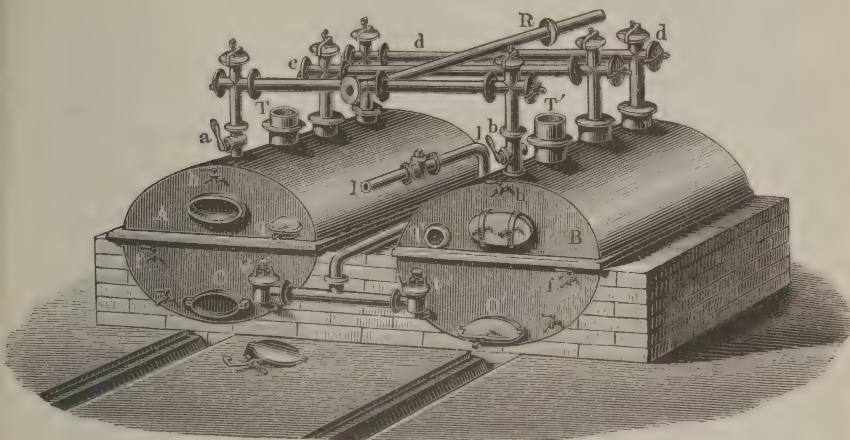
Fig. 103.



[1]) In der Vorlesung kann man sich eine geeignete Flüssigkeit durch Erhitzen von Schwefel und Kalkmilch herstellen.

ganz das Aussehen und das specifische Gewicht des sicilianischen bekömmt, wird er schliesslich nochmals in einem eisernen Gefäss umgeschmolzen und ein kräftiger Luftstrom durch ihn geleitet. Es entweicht dann einge-

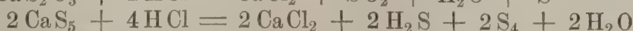
Fig. 104.

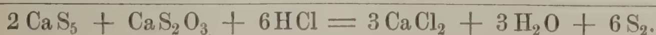


schlossenes Wasser und es wird etwa anhängender (von Wasserstoffsupersulfid herrührender) unangenehmer Geruch beseitigt. Zugleich scheidet sich etwas Schwefeleisen ab, das den Schwefel grünlich färbte. Nach Schaffner's Verfahren wurden 1872 dargestellt: in Aussig 500 Tonnen, in der Rhenania zu Stolberg 285 Tonnen, zu Griesheim 200 Tonnen, Heufeld 115 Tonnen, Heinrichshall und Lüneburg je 100 Tonnen.

Nach dem Verfahren von Mond werden die Sodarückstände gleich in den Auslaugekästen durch Einblasen von Luft oxydirt, ausgelaugt, wieder oxydirt u. s. w. und die zuletzt erhaltenen schwachen Laugen zum Ausziehen frisch oxydirter Rückstände benutzt. Man hat dabei sehr darauf zu achten, dass die Laugen die richtige Zusammensetzung haben, d. h. so viel Sulfid und Hyposulfit enthalten, dass auf Zusatz einer Säure genau $2 H_2S$ auf $1 SO_2$ entwickelt werden, welche sich im Augenblick ihrer Abscheidung zu $2 H_2O + 3 S$ umsetzen. Danach ist das Einblasen von Luft zu reguliren. Zur Zersetzung der Lauge wird in einem grossen hölzernen, mit mechanischem Rührwerke und mit einem Dampfrohre zum direkten Einblasen von Dampf versehenen Bottich Chlorcalciumlauge auf 60° erwärmt und dann ein Strom von Salzsäure und ein solcher von Schwefellauge zu gleicher Zeit hinzufliessen gelassen und zwar unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit. Der Einfluss wird so regulirt, dass ein ganz geringer Ueberschuss von Säure in der Flüssigkeit bleibt. Der abgeschiedene Schwefel wird in Absetzkästen oder durch ein Filter von Segeltuch von der Flüssigkeit getrennt und, wie oben angegeben, umgeschmolzen und gereinigt. Die Abscheidung des Schwefels erfolgt hier nach den Gleichungen:


$$CaS_2O_3 + 2 HCl = CaCl_2 + SO_2 + H_2O + S$$


$$2 CaS_5 + 4 HCl = 2 CaCl_2 + 2 H_2S + 2 S_4 + 2 H_2O$$


$$2 CaS_5 + CaS_2O_3 + 6 HCl = 3 CaCl_2 + 3 H_2O + 6 S_2.$$

In der Technik wird gewöhnlich eine Combination der Verfahren von Schaffner und Mond angewandt.

Eine dritte Methode zur Regeneration des Schwefels ist von P. W. Hoffmann ausgearbeitet und beruht auf der gleichzeitigen Verwendung der sauren Manganlauge von der Chlordarstellung [1]). Sie wird nur in der Fabrik zu Dieuze in Lothringen angewandt.

Die Sodarückstände lässt man sich danach, wie bei Schaffner's Verfahren, in Haufen oxydiren, beschleunigt aber die Oxydation durch Einführung einer gewissen Menge von Schwefelmangan und Schwefeleisen und durch häufiges Umschaufeln. Der daraus erhaltene erste Auszug wird als erste gelbe Lauge bezeichnet und enthält hauptsächlich Polysulfide. Den Rückstand lässt man sich weitere drei Tage oxydiren und laugt wiederum aus; hierbei erhält man die oxydirten gelben Laugen, welche reich an Hyposulfit sind. Der dann bleibende Rückstand wird weggeworfen resp. definitiv auf die Halde gestürzt. Die gelben Laugen werden nun mit den sauren Chlorlaugen, welche wesentlich freies Chlor, freie Salzsäure, Eisenchlorid und Manganchlorür enthalten, in einem geschlossenen Bleiapparate zusammengebracht und zwar in einem solchen Verhältnisse (der beiden Laugen zu einander), dass immer ein schwacher Ueberschuss an schwefliger Säure bleibt. Trotzdem entweichender Schwefelwasserstoff wird von dem Apparate aus zu einem Herdfeuer geleitet und zu schwefliger Säure verbrannt, die in die erste gelbe Lauge geleitet wird.

Die Menge der zugesetzten Laugen wird so geregelt, dass der sich ausscheidende Schwefel eben schwach grau ausfällt. Alsdann ist durch das Chlor, die Salzsäure und das Eisenchlorid aller in freiem Zustande abscheidbare Schwefel (unter Reduction des Eisenchlorids zu -chlorür) ausgefällt und es würde durch weiteren Zusatz ein Niederschlag von Schwefeleisen und Schwefelmangan entstehen. Der abgeschiedene Schwefel wird durch Absetzen und Filtration von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet. Man soll pro Cubikmeter gelbe Lauge durchschnittlich 56·8 kg Schwefel erhalten. Die abgezogene (neutralisirte) Lauge wird nun mit Sodarückstand versetzt, bis bei Filtration einer kleinen Menge der Flüssigkeit durch Schwefellauge nicht mehr ein schwarzer, sondern ein fleischfarbener Niederschlag entsteht. Es ist dann alles Eisen als zuerst ausfallendes Schwefeleisen entfernt, und die Flüssigkeit enthält nur noch Manganchlorür und Chlorcalcium. Die durch Absetzen geklärte Lauge wird dann mit erster gelber Lauge versetzt, wodurch ein fleischfarbener Niederschlag von Schwefelmangan, gemischt mit dem aus dem Polysulfid abgeschiedenen Schwefel erhalten wird:



$$MnCl_2 + CaS_5 = MnS + S_4 + CaCl_2.$$

Etwa in den Laugen enthaltenes Hyposulfit geht bei dieser Operation verloren. Das Schwefelmangan bräunt sich an der Luft und oxydirt sich, indem Mangansesquioxyd und freier Schwefel gebildet worden. Es wird im Schwefelofen verbrannt und die schweflige Säure in der Bleikammer verwerthet; der Rückstand soll in den Glashütten Anwendung finden.

---

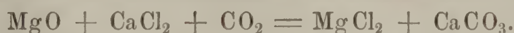
[1]) Kopp, Ann. chim. phys. 1865, [4] 7, 5, 63; Hofmann, Bericht über die Entwickel. der chem. Ind. 1, 484; Lunge, Sodaindustrie 2, 605.

Alle diese Verfahren lassen nicht den ganzen in den Sodarückständen enthaltenen Schwefel gewinnen, sondern höchstens 50 bis 60 Proc desselben. Es ist deswegen ein neues Verfahren von Schaffner und Helbig von grossem Interesse, nach dem beinahe 90 Proc. des Schwefels gewonnen werden können. Nach diesem werden die Sodarückstände zunächst in der Wärme mit Chlormagnesiumlösung behandelt, wobei aller Schwefel des Schwefelcalciums als Schwefelwasserstoff entweicht:



$$CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S,$$

während kohlensaures Calcium vom Chlormagnesium nicht zersetzt wird. Das Schwefelwasserstoffgas wird bei Gegenwart von Chlorcalciumlauge mit schwefliger Säure zusammengebracht, wodurch, wie wir schon sahen, Schwefel in gut filtrirbarer Form abgeschieden wird[1]). Die bei Zersetzung der Sodarückstände gebildete Magnesia wird durch Chlorcalcium und Kohlensäure wieder in Chlormagnesium übergeführt:



$$MgO + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3.$$

Das so entstandene kohlensaure Calcium kann durch Schlämmen leicht von den in den Sodarückständen enthaltenen Schlacken getrennt werden und dient statt der Kreide oder des Kalksteins bei der Sodaschmelze. Eine ausführliche durch viele Zeichnungen veranschaulichte Beschreibung der Ausführung dieses Processes findet sich in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie Bd. 2, S. 612.

Auch zur Darstellung von Natrium- und Calciumhyposulfit werden die Sodarückstände verwandt. Nach den älteren Verfahren liess man die Rückstände an der Luft liegen, laugte sie aus, versetzte mit Natriumcarbonat und verdampfte zur Krystallisation (Losh). Später liess man die oxydirte Lauge durch einen Cokesthurm einem Luftstrome entgegen laufen und versetzte die Lösung von Calciumhyposulfit nach der Neutralisation mit Kalkmilch mit dem billigeren Glaubersalz. Der hauptsächlich aus Gyps und etwas Sulfit und Hyposulfit bestehende Niederschlag ist nach dem Trocknen bei 100° ein werthvolles Material für die Papierfabrikation. Die klar abgezogene Lösung wird auf 1·4 specifisches Gewicht concentrirt, worauf das Natriumhyposulfit beim Erkalten krystallisirt (Townsend und Walker). Schaffner[2]) in Aussig behandelt die gelben Schwefellaugen mit schwefliger Säure aus Pyritöfen, bis sämmtliches Polysulfid und Sulfhydrat in Hyposulfit verwandelt ist, versetzt mit Glaubersalz und verfährt wie vorhin. Auch können die nach Schaffner's Methode entschwefelten Sodarückstände, welche viel Calciumsulfit enthalten, durch Kochen mit Schwefel u. s. w. zur Darstellung von Hyposulfit dienen.

Man ist vielfach bemüht gewesen, das Natriumsulfat für den Sodaprocess auf andere Weise als durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz zu erhalten, um der Schwefelsäure ganz entbehren zu können. Zunächst wird in der Natur eine nicht unbeträchtliche Menge schwefelsaures Natrium gewonnen. So aus den Mutterlaugen des Meerwassers — nach Balard wäre Frankreich im Stande, seinen Gesammtbedarf an Natriumsulfat für die Sodafabrikation aus dem Meerwasser zu ge-

---

[1]) Polythionsäuren werden auch so nach Stingl und Morawsky gebildet. — [2]) Dingl. pol. J. 193, 42.

winnen —, aus dem Pfannensteine der Salinen (im Wesentlichen eine Verbindung von Natrium und Calciumsulfat), aus dem Kieserit durch Umsetzung mit Kochsalz, doch haben diese Quellen bis jetzt die Darstellung aus Kochsalz und Schwefelsäure nicht zu ersetzen vermocht. Auch durch Rösten von Kochsalz mit Pyriten hat man das Salz darzustellen versucht. Schon Berzelius erwähnt dahin gehende Vorschläge, die von dem Wohlfahrtsausschusse 1792 niedergesetzte Commission hielt diese Darstellung für vortheilhafter als die von Leblanc vorgeschlagene, und Longmaid suchte dies Verfahren lange Zeit mit grosser Energie durchzuführen, wenn auch ohne Erfolg. Weldon patentirte 1872 die Darstellung von Sulfat durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelmangan und Luft, oder mit Luft uud Dampf zugleich. Auch aus Kochsalz und Calciumsulfat suchte man Glaubersalz darzustellen (Dundonald, Hodson, Tilghman). Nicklès glühte ein Gemenge von Anhydrit, Steinsalz und Braunstein, wobei Glaubersalz, Kalk und freies Chlor entstand, Anthon zersetzte Gyps durch Magnesiumcarbonat und stellte dann aus Kochsalz und dem erhaltenen Magnesiumsulfat Natriumsulfat und Chlormagnesium dar. Ebenso suchte man aus Kochsalz und Ammoniumsulfat Kochsalz und Alaun, Kochsalz und Eisenvitriol Natriumsulfat darzustellen. Dass man mittelst Eisenvitriol und Kochsalz sowohl durch Glühen beider als auch durch Mischen der Lösungen bei Winterkälte Glaubersalz darstellen könne, ist schon längst bekannt. Hahnemann beschrieb 1789 das erstere Verfahren, H. van der Ballen, Lieblein, Tuhten und Wigleb das zweite. Auch beim Eindampfen der Lösungen beider Salze scheidet sich wasserfreies Natriumsulfat aus und kann ausgesoggt werden. Als der Preis der Schwefelsäure noch weit höher war als jetzt, wurde von Abich in Schöningen das Sulfat für den Sodaprocess auf diese Weise dargestellt. Schon früher war von Athenas (1793), später von Wilson und Fuller ein ähnliches Verfahren patentirt. Andere Chemiker wandten statt Eisenvitriol Zink- oder Manganvitriol an. Marguerite erhitzte das Kochsalz mit schwefelsaurem Blei in einem Flammofen. Es blieb schwefelsaures Natrium zurück und es verflüchtigte sich Chlorblei. Dies wurde verdichtet und durch Digestion mit gypshaltigem Wasser wieder in schwefelsaures Blei verwandelt, das von Neuem zur Zersetzung von Kochsalz diente.

Vielfach ist auch versucht worden, aus schwefelsaurem Natrium auf andere Weise als nach Leblanc's Processe alkalisches Natron (kohlensaures Natrium oder Aetznatron) darzustellen, und fast stets mit der Absicht, den Schwefel des Schwefelsäuresalzes in nutzbarer Verbindung wieder zu gewinnen. Wir haben oben (Seite 401) gesehen, dass man das Schwefelnatrium der Sodarohlauge und der Mutterlauge durch Behandeln derselben mit Kohlensäuregas zersetzen, in kohlensaures Natrium verwandeln kann. Beringer glaubte auf diese Zersetzbarkeit des Schwefelnatriums durch Kohlensäure, unter Mitwirkung von Wasserdampf, ein Verfahren zur Darstellung von Soda gründen zu können. Hunt[1]) bereitete aus dem Sulfate, durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von Cokes in einem Flammofen, Schwefelnatrium, brachte die Schmelze, in nussgrossen Stücken, in stehende, mit Thon ausgefütterte eiserne Cylinder, worin sich

[1]) Dingl. pol. J. **161**, 377, **166**, 357.

unten, über dem Boden, ein zweiter durchlöcherter Boden befand, und leitete in den Raum zwischen beiden Böden Kohlensäuregas, das aus Kalkstein mittelst Salzsäure in Steintrögen entwickelt wurde, und gleichzeitig Wasserdampf von zwei Atmosphären Spannung. Das Schwefelnatrium wurde unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zerlegt; man zog das entstandene kohlensaure Natrium durch Auslaugen aus und verwandte die zurückbleibenden Cokes, nachdem der anhängende Schwefel durch Waschen gewonnen war, bei der Verwandlung des Sulfats in Sulfuret. Wenn das Schwefelwasserstoffgas nicht verwerthet wird, hat das Verfahren wohl keinen Vorzug vor Leblanc's Verfahren, ja es fragt sich sehr, ob es nicht rathsamer sei, Leblanc's Process beizubehalten, da die kalkhaltige Masse den Herd des Ofens weit weniger angreift, als die kalkfreie Masse, welche allerdings weniger voluminös ist. Natürlich hat Hunt empfohlen, das Schwefelwasserstoffgas nutzbar zu verwenden (vergl. hierüber S. 408).

Schon im Jahre 1778 empfahl Malesherbe, aus schwefelsaurem Natrium, Kalk und Eisen Soda zu bereiten; dies Verfahren wurde von Alban vor der Commission des Wohlfahrtsausschusses ausgeführt (S. 371), aber nicht so brauchbar befunden, als Leblanc's Verfahren. Alban schmolz zuerst das schwefelsaure Natrium mit Kohle, um Schwefelnatrium zu bilden, dann setzte er das zertheilte Eisen hinzu. Die Masse, welche resultirte, enthielt wesentlich Aetznatron und Schwefeleisen, sie wurde an der Luft zerfallen gelassen und dann ausgelaugt. Man erkennt, dass die Feuergase den zur Oxydation des Natriums erforderlichen Sauerstoff liefern müssen. Im Jahre 1828 wandte Siemens ein Gemenge von Eisen und Braunstein zur Zersetzung des Schwefelnatriums an, und später ist das Verfahren durch Kopp[1]) dahin abgeändert worden, dass anstatt des Eisens Eisenoxyd genommen wird. Der Vorzug des Verfahrens besteht eben darin, dass der Schwefel des schwefelsauren Natriums an Eisen tritt und dass das fallende Schwefeleisen beim Rösten schweflige Säure für die Bereitung von Schwefelsäure gibt. Man erhält also bei dem Verfahren das Material für die Schwefelsäure, welche zur Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat dient, immer wieder.

Auf die Eigenschaft des Schwefelnatriums, durch zweifach kohlensaures Natrium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in kohlensaures Natrium verwandelt zu werden, haben Böhringer und Klemm[2]) ein Verfahren zur Sodafabrikation gegründet. Sie verwandeln das Sulfat im Flammofen unter Zusatz von Kohlenklein in Schwefelnatrium, laugen die Masse aus, versetzen die Lauge mit zweifach kohlensaurem Natrium im geringen Ueberschusse, dampfen ein und calciniren den Rückstand. Begreiflich muss der Verdampfapparat geschlossen und mit einem Abzugsrohre für das Schwefelwasserstoffgas versehen sein. Dass das Schwefelwasserstoffgas nicht ungenutzt entweichen darf, versteht sich ebenfalls von selbst. Ein Theil des gewonnenen kohlensauren Natriums dient stets zur Bereitung von zweifach kohlensaurem Natrium für den Process, indem man dasselbe der Einwirkung von Kohlensäuregas aussetzt. Otto konnte eine leichte und vollständige Zersetzbarkeit des Schwefelnatriums durch zweifach kohlensaures Natrium nicht wahrnehmen.

---

[1]) Dingl. pol. J. **142**, 341. — [2]) Dingl. pol. J. **131**, 38.

Nach einem von Prückner empfohlenen Verfahren wird die Lösung des durch Schmelzen von schwefelsaurem Natrium und Kohle erhaltenen Schwefelnatriums mit Kupferasche (Kupferhammerschlag, ein Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd) gekocht, wobei Aetznatron und Schwefelkupfer entstehen. Die Lauge kann ohne Weiteres zu Aetznatron eingedampft werden, oder man kann sie, wie es Prückner vorschlug, unter Zusatz von Kohlenklein oder Sägespähnen eindampfen und den Rückstand calciniren, um kohlensaures Natrium zu erhalten. Das Schwefelkupfer soll nach ihm auf Kupfervitriol verarbeitet werden. Da das Kupferoxyd Veranlassung gibt zur Bildung von unterschwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natrium, so hat man später Kupferoxydul angewandt, was durch vorsichtiges Glühen des Oxyds oder oxydhaltigen Oxyduls mit etwas Kohle zu erhalten ist, und um das Kupferoxydul für den Process wieder zu gewinnen, hat man das Schwefelkupfer geröstet, die schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation benutzt und das zurückbleibende Oxyd mittelst Kohle in Oxydul verwandelt.

Aus der Zeit, wo kohlensaures Natrium noch ein theurer Artikel war, datirt das Verfahren, Schwefelnatrium durch Essigsäure (Holzessig) zu zerlegen und das entstandene essigsaure Natrium zu glühen, um kohlensaures Natrium zu erhalten (Duhamel, Markgraf), sowie das Verfahren durch Wechselzersetzung von essigsaurem Calcium (aus Holzessig dargestellt) und schwefelsaurem Natrium essigsaures Natrium zu bereiten und dies zu glühen (Lampadius).

Auch das ebenfalls ältere Verfahren, schwefelsaures Natrium durch kohlensaures Baryum zu zersetzen, ist von Zeit zu Zeit wieder aufgetaucht (Kölreuter, Lennig). Mitscherlich empfahl, die Fabrikation des kohlensauren Natriums nach diesem Verfahren mit der Fabrikation von Salmiak zu verbinden. Man verwandelt nach ihm fein gemahlenen Schwerspath (schwefelsaures Baryum) in Schwefelbaryum, durch Glühen mit Kohle oder dem Theere, welcher bei der trocknen Destillation der Knochen neben der wässerigen, kohlensaures Ammonium enthaltenden Flüssigkeit erhalten wird, zersetzt das Schwefelbaryum durch Salzsäure, fällt aus der Lösung des entstandenen Chlorbaryums, mit der genannten ammoniakalischen Flüssigkeit. kohlensaures Baryum und dampft die über diesem stehende Lösung von Salmiak ein. Nach Versuchen von Erdmann und Buchner erfolgt aber die Zersetzung des schwefelsauren Natriums durch kohlensaures Baryum sehr unvollständig. Wagner schlägt deshalb vor, das in Wasser suspendirte kohlensaure Baryum durch Einleiten von Kohlensäuregas in lösliches, zweifach kohlensaures Baryum zu verwandeln, welches sich mit schwefelsaurem Natrium leicht zu schwefelsaurem Baryum und zweifach kohlensaurem Natrium umsetzt. Das letztere Salz wird durch Glühen in neutrales Salz verwandelt und die dabei auftretende Kohlensäure zur Bildung von zweifach kohlensaurem Baryum benutzt. Man muss hierbei berücksichtigen, dass die Lösung des zweifach kohlensauren Natriums, wenn sie eingekocht wird, schon Kohlensäure ausgibt, indem anderthalbkohlensaures Natrium entsteht. — Von Aetzbaryt wird das schwefelsaure Natrium leicht und vollständig zersetzt; gäbe es ein Verfahren zur billigen Bereitung des Aetzbaryts, so würde das Verfahren sehr empfehlenswerth sein zur Fabrikation sowohl von Natronlauge und Aetznatron, als auch von kohlensaurem Natrium.

Mehrfach ist versucht worden, das Kochsalz für den Sodaprocess durch Kieselsäure anstatt durch Schwefelsäure zu zersetzen. Wird Kochsalz mit Kieselsäure (weissem Sand oder gepulvertem Quarz u. dergl.) geglüht, so erleidet es keine Zersetzung, wird aber über das glühende Gemenge Wasserdampf geleitet, so findet Zersetzung statt; der Wasserstoff des Wassers tritt an das Chlor des Kochsalzes, es entweicht Salzsäuregas, und der Sauerstoff des Wassers gibt mit dem Natrium des Kochsalzes Natron, das sich mit der Kieselsäure verbindet. Das entstandene kieselsaure Natrium lässt sich in Lösung durch Kohlensäuregas zerlegen, die ausgeschiedene Kieselsäure wieder anwenden. Das Verfahren ist besonders von Gossage empfohlen worden. Die Verdampfbarkeit des Kochsalzes und die Schmelzbarkeit des kieselsauren Natriums bieten Schwierigkeiten bei der Ausführung dar, die erst beseitigt werden müssen (S. 319). Auch Thon soll anstatt der Kieselsäure genommen werden können, man hat aber zu beachten, dass Kieselsäure, Thonerde und Natron ein in Alkalilauge unlösliches Doppelsilicat geben.

Es ist nun noch übrig, der Versuche zu erwähnen, auf directerem Wege aus Kochsalz alkalisches Natron darzustellen, obgleich dieselben sämmtlich mit Ausnahme von einem, Umsetzung von Kochsalz und saurem Ammoniumcarbonat, kein befriedigendes Resultat ergeben haben und nur noch historisches Interesse besitzen. Scheele zeigte, dass Kochsalz bei Gegenwart von Wasser durch Bleioxyd (Bleiglätte) zersetzt werde; es entsteht Aetznatron und basisches Chlorblei (Oxychlorid): $2\,NaCl + 2\,PbO + H_2O = 2\,NaOH + Pb_2OCl_2$. Der hohe Preis des Bleioxyds und der geringe Preis des Oxychlorids — es gibt geschmolzen eine gelbe Farbe, Turner's Gelb, das einige Bedeutung hatte, als man noch nicht die gelben Chromfarben kannte — machen das Verfahren jetzt ganz unanwendbar. Es muss überdies ein bleihaltiges Natron liefern, da das Oxychlorid nicht unlöslich ist in Natronlauge. — Gestützt auf die Beobachtung, dass aus manchen Mauern kohlensaures Natrium auswittert, dessen Entstehung man einer Zersetzung von Kochsalz durch Kalk zuschreibt, hat man versucht, Kochsalz und Kalk absichtlich unter Umständen auf einander wirken zu lassen, welche der Umwandlung des anfangs entstehenden Aetnatrons in kohlensaures Natrium förderlich ist. Wenn man berücksichtigt, dass Chlorcalcium durch kohlensaures Natrium zersetzt wird und dass Kalkhydrat sich an der Luft allmälig in kohlensaures Calcium verwandelt, so erkennt man, dass der Erfolg des Versuchs nur ein unbedeutender sein konnte. — Zur Zeit, wo das kohlensaure Kalium weit billiger war, als das kohlensaure Natrium, konnte vorgeschlagen werden, Kochsalz durch Pottasche zu zersetzen. Aus einer gemischten Lösung der beiden Salze erhält man beim Eindampfen erst Chlorkalium, dann kohlensaures Natrium.

Dass kohlensaures Natrium oder Aetznatron bei der Darstellung von Kaliumsalpeter aus Natriumsalpeter (Chilesalpeter) gewonnen werden kann, ist bei Salpeter, S. 142 u. f., erläutert worden.

Das einzige Verfahren, dem es bis jetzt gelungen ist, mit dem von Leblanc in Concurrenz zu treten, ist das sogenannte Ammoniaksodaverfahren, das auf der schon vorhin erwähnten Umsetzung zwischen Kochsalz und saurem Ammoniumcarbonat beruht:



$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das saure Natriumcarbonat scheidet sich als in Salmiaklösung sehr schwer löslich aus, und wird durch Erhitzen in Soda übergeführt:



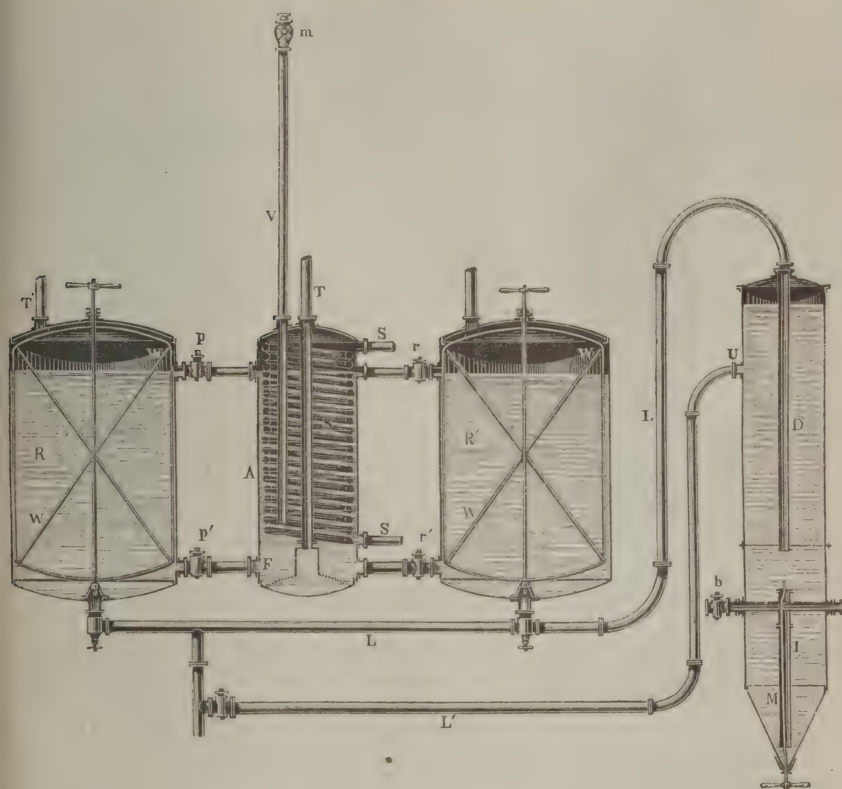
$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Die entweichende Kohlensäure dient zur Darstellung von saurem Ammoniumcarbonat, die Salmiaklösung wird mit Kalk oder Magnesia zersetzt und das regenerirte Ammoniak aufs Neue verwandt. Es erscheinen also nur Chlorcalcium oder Chlormagnesium als Abfälle, von welchem das letztere auch noch verwerthet werden kann, indem man es durch Erhitzen in Magnesia und Salzsäure zerlegt. Obgleich dies Verfahren theoretisch so vollkommen erscheint, so bot die Ausführung desselben in der Praxis doch sehr grosse Schwierigkeiten, so dass erst in neuer Zeit die Fabrikation danach lohnend geworden ist. Das erste Patent auf dies Verfahren nahmen im Jahre 1838 H. G. Dyar und J. Hemming, zwei englische Chemiker, dem bald eine ganze Reihe anderer folgten. Versuche mit diesem Verfahren im Grossen hatten aber keinen Erfolg, und auch die später nach einem verbesserten Verfahren arbeitenden Fabriken von Schlösing und Rolland zu Puteaux bei Paris, von Deacon und Gossage zu Widness (1855) mussten bald wieder eingehen. Erst Ernst Solvay gelang es, durch Verbesserung der machinellen Einrichtungen in seiner Fabrik zu Couillet bei Charleroi (Belgien), das Verfahren zu einem rentabeln, dem Leblanc'schen Processe in mancher Beziehung überlegenen auszubilden. Auch Honigmann, Gerstenhöfer, Bolley, Boulouvard u. A. haben sich grosse Verdienste um Ausbildung des Verfahrens erworben. Wir wollen im Folgenden die Ausführung desselben nach Solvay beschreiben.

Das Kochsalz wird am besten als natürliche Salzsoole angewandt, in welcher eventuell noch Kochsalz gelöst wird. Zur Herstellung einer Salzlösung für Fabriken, an denen keine Soole zu haben ist, hat Solvay einen Apparat construirt, jedoch in neuerer Zeit denselben durch einen anderen ersetzt, in dem die Lösung des Salzes in (nicht genügend concentrirter) Soole oder in Wasser zugleich mit der Sättigung der Salzlösung mit Ammoniak verbunden ist. In der Soole gelöste Magnesium- oder Calciumsalze, die für den Process störend sind, werden entfernt, indem die Magnesia mit Kalkmilch und die aufgelösten Calciumsalze dann durch Ammoniumcarbonat niedergeschlagen werden. R und R' (Fig. 105) sind die Reservoire für Soole, A ist das Absorptionsgefäss für Ammoniak, welches durch die Hähne pp' und rr' mit ersteren in Verbindung gesetzt werden kann; es wird aber immer nur abwechselnd je eines der Reservoire mit A verbunden. Soll dies mit R geschehen, so öffnet man p und p' und lässt durch T Ammoniakgas aus dem Destillationsgefässe, in welchem dieses aus Kalk und Salmiak bereitet wird, nach A einströmen, wo es durch den durchlöcherten falschen Boden F vertheilt und in der Soole rasch absorbirt wird. Aus dem Gefässe R, in welches schon die passende Menge Kalkmilch je nach der Beschaffenheit der Soole eingeführt worden ist und dessen Inhalt durch den Rührer WW agitirt wird, strömt die Soole nach A ein und wieder zurück, wobei sie durch die Kühlschlange S gekühlt wird, damit die Temperatur derselben durch die bei der Absorption des Ammoniaks entwickelte Wärme nicht steigt. Das Rohr V dient zum Eintragen von gemahlenem Salze, falls man zu schwache Soole oder Wasser anwendet. T' ist ein Rohr zum Entweichen der Luft, welche, da sie mit Ammoniakdämpfen beladen ist, nach einem Absorptionsapparate geleitet wird.

Wenn die ammoniakalische Soole stark genug ist, was entweder durch einen automatisch wirkenden Apparat oder durch Titration einer herausgenommenen Probe erkannt wird, stellt man das Rühren in *R* ein, lässt den

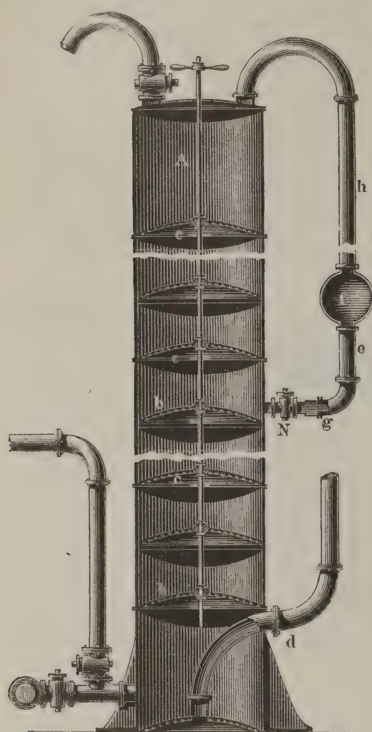
Fig. 105.



Niederschlag von Magnesia und Calciumcarbonat sich in den unteren conischen Theil absetzen und zieht ihn dann ab. Für den Fall, wo man es mit grossen Mengen von Schlamm zu thun hat, presst man denselben, natürlich mit viel Flüssigkeit, vermittelst gespannter Luft oder Kohlensäure durch das Rohr *L* in den hohen Cylinder *D*, worin sich der Schlamm absetzt, während die Flüssigkeit durch *U* abläuft. Der Schlamm wird durch den Schaber *M* abgekratzt, steigt durch *I* auf und wird durch *b* abgelassen. Nach dem Decantiren wird die Flüssigkeit unter Anwendung von Druck durch Filtrirtuch gepresst, vermittelst Hindurchleitens durch ein von Wasser umgebenes Schlangenrohr gekühlt und dann durch einen selbstwirkenden Druckapparat, welcher zugleich zum Messen der Flüssigkeit dient, nach dem Absorptions- oder Fällungsapparate geleitet, in welchem die Sättigung mit Kohlensäure unter Druck vorgenommen wird. Dieser Apparat besteht aus einem 11 bis 16 m hohen Thurme *A* (Fig. 106, a. f. S.), in welchem sich eine Anzahl fein durchlöcherter Platten *bb* von der

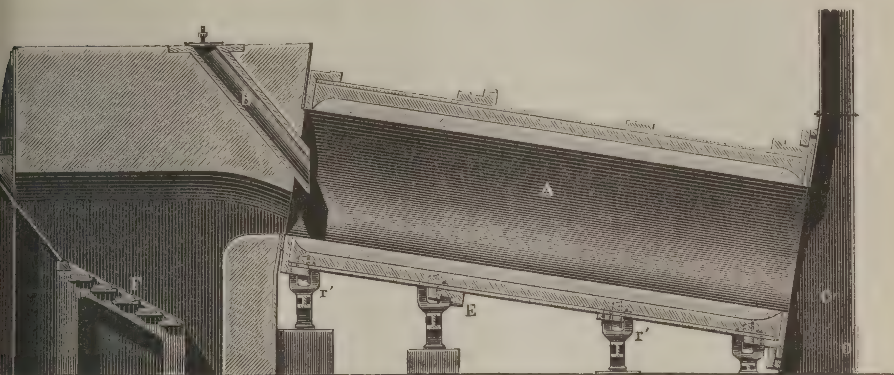
Gestalt eines Kugelsegments und unter diesen Platten *cc* befinden, die nur ein oder wenige Löcher haben, so dass sie nur eben dem Gase und der gesättigten Lösung den Durchgang gestatten, ohne dass sich die frisch eintretende Flüssigkeit mit der am Boden befindlichen nahezu gesättigten vermischen kann. Die Kohlensäure wird mittelst einer Compressionspumpe durch das Rohr *d* unter einem Drucke von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären eingetrieben, die Flüssigkeit tritt ungefähr in halber Höhe des Thurmes durch ein Rohr *e* ein, in welches sie aus einem Behälter *f* einfliesst, so dass ihr Niveau immer in gleicher Höhe, etwa 3 m unter dem oberen Ende des Cylinders gehalten wird. Das Ventil *g*, welches sich nach innen öffnet, hindert die Flüssigkeit im Falle eines Stillstandes, aus dem Thurme auszulaufen. Alle halbe Stunden wird ein gewisser Theil des Inhaltes des Absorptionsthurmes abgezogen und das Natriumbicarbonat aus der breiförmigen Mischung von der Lösung des Salmiaks und überschüssigen Kochsalzes durch Centrifugen oder durch ein Vacuumfilter getrennt. Das erhaltene Bicarbonat wird nur zum geringsten Theile als solches verwandt, da einerseits dafür nur ein beschränkter Absatz vorhanden, andererseits demselben ein Geruch nach Ammoniak hartnäckig anhängt, der es schwer verkäuflich macht. Es wird daher durch Erhitzen in Monocarbonat verwandelt und die dabei entweichende Kohlensäure (und das Ammoniak) wiedergewonnen. Diese anscheinend leichte Aufgabe hat in Wirklichkeit grosse Schwierigkeiten zu überwinden, wie schon aus den vielen Patenten hervorgeht, welche Solvay für diese Operation genommen hat. Der in Fig. 107 abgebildete Apparat ist dazu sehr zweckmässig. *A* ist ein cylindrischer, etwas geneigter Ofen, in welchem das Bicarbonat erhitzt wird. Er besteht aus einem Eisenmantel und Ziegelfutter und wird durch zwei Zahnräder (von denen nur das eine, *E*, in der Figur sichtbar) in langsame Umdrehung versetzt. *F* ist eine Art Gasfeuerung, *T* der Füllrumpf für die Kohlen, *B* das Füllrohr für das Bicarbonat, *C* Sammelkammer für die calcinirte Soda, *O* Ausräumthür für dieselbe. Das ausgetriebene Gas wird durch eine Luftpumpe in einen Waschapparat gebracht, worin alles darin enthaltene Ammoniak zurückgehalten wird; darauf wird die Kohlensäure wieder den Absorptionsthürmen zugeführt. Diese genügt aber bei weitem nicht, um die ganze zu dem Processe nöthige Menge von Kohlensäure zu liefern. Es wird daher der grösste Theil derselben durch Brennen von Kalk in Schachtöfen gewonnen und der so erhaltene Aetz-

Fig. 106.



kalk zur Regeneration des Ammoniaks aus dem Salmiak gewonnen. Für diesen Zweck hat sich Solvay auch mehrere besonders construirte Appa-

Fig. 107.



rate patentiren lassen. Nach einem Patente von 1872 will Solvay an Orten, wo Salzsäure einen hohen Preis hat, statt des Kalks Magnesia oder basisches Chlormagnesium benutzen und die erhaltene Chlormagnesiumlauge durch Eindampfen zur Trockne und Erhitzen mit Wasserdampf zersetzen. Hierbei bleibt Magnesia zurück, welche von Neuem zur Zersetzung der Salmiaklösung dient, während die entweichende Salzsäure condensirt wird:



$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl.$$

Da aber der durch diese Gleichung ausgedrückte Process in der Wirklichkeit nicht so glatt vor sich geht, so ist das Verfahren in der Praxis noch nicht zur erfolgreichen Anwendung gelangt.

Die nach dem Ammoniakverfahren erzeugte Soda ist sehr rein, absolut frei von Aetznatron, Schwefelverbindungen und Eisen und sehr hochgrädig, nämlich unschwer 98- bis 99 procentig zu erhalten. Ein Nachtheil, welchen man derselben vorwirft, ist der, dass sie zu voluminös sei und dass sie in Folge dessen bei Schmelzprocessen der Leblanc'schen Soda nachstehe, indem die Tiegel (z. B. bei der Ultramarinfabrikation) die Glashäfen u. s. w. nicht dieselbe Menge Beschickung aufzunehmen vermöchten. Deswegen steht auch trotz der grossen Reinheit die Ammoniaksoda verhältnissmässig tiefer im Preise als die Leblanc-Soda.

Von grosser Bedeutung für die Ammoniaksodafabrikation ist der Verlust an Ammoniak. Derselbe ist sehr ungleich und kann (berechnet als Ammoniumsulfat) manchmal auf 20 Proc. der producirten Soda steigen ein anderes Mal auf 3 Proc. fallen. In Solvay's eigenen Fabriken betrug der Verlust früher 8·75 Proc., jetzt arbeitet man mit nur 6 Proc. und soll neuerdings sogar auf 4 Proc. Verlust herabgekommen sein. Die Anlagekosten des Solvay'schen Apparates sind sehr bedeutend. Nach Solvay soll man dafür 40 000 Francs für jede täglich zu producirende Tonne Soda rechnen, aber nach Lunge kommt wahrscheinlich das Anlagecapital inclusive Grund und Boden auf 50 Proc. höher als obiger Betrag. Einer der oben beschriebenen Productionsthürme liefert $2^1/_2$ Tonnen Soda in 24 Stunden. Das Verfahren ist nach der Solvay'schen Methode nur in

dessen eigenen Fabriken zu Couillet in Belgien und Varangéville-Dombasles bei Nancy in Frankreich, sowie in den englischen Fabriken zu Northwich und Sandbach in Gebrauch. In Couillet werden pro Jahr 7500, in Varangéville 20 000 Tonnen, in Northwich täglich 20 bis 25 Tonnen, in der Filiale zu Sandbach etwa 15 Tonnen Soda dargestellt. Eine sehr interessante Modification des Ammoniakverfahrens, das Alkohol-Ammoniakverfahren, ist 1873 von H. de Grousilliers in Berlin für verschiedene Länder patentirt und später in Gemeinschaft mit W. Siemens weiter ausgebildet worden. Es kommen danach Ammoniak und Kohlensäure in weingeistiger Lösung mit Kochsalz zusammen, wodurch eine vollständigere Umsetzung in Salmiak und Bicarbonat eintritt, da dieses Salz in dem Weingeist viel schwerer löslich ist als in Wasser.

Seitdem man in Grönland bedeutende Lager von Kryolith, $6 NaFl, Al_2Fl_6$, entdeckt hat, ist dieses Mineral ein Gegenstand der Sodaindustrie geworden. Die daraus zu erhaltende Soda würde allerdings die Verarbeitung des Minerals nicht lohnen, aber es wird zugleich ein zweites werthvolles Product erhalten, schwefelsaure Thonerde, und dadurch wird die Verarbeitung lohnend. Der Schöpfer der Kryolith-Industrie ist J. Thomsen in Kopenhagen, und wir verdanken vorzüglich Schwarz, Sauerwein und Benzon nähere Mittheilungen über dieselbe[1]).

Man glüht den Kryolith mit mindestens 6 Mol. Kalk, der als kohlensaures Calcium in Anwendung kommt (100 Kryolith, 127 kohlensaures Calcium). Es entstehen unlösliches Fluorcalcium und lösliches Thonerdenatron, Natriumaluminat ($6 CaO + 6 NaFl, Al_2Fl_6 = 6 CaFl_2 + 3 Na_2O, Al_2O_3$), welches letztere, durch Kohlensäuregas zerlegt, eine Lösung von kohlensaurem Natrium und einen Niederschlag von reinem Thonerdehydrat liefert. Dies ist das Wesentlichste des Processes, die speciellere Art und Weise der Ausführung ist in Kurzem folgende.

Der Kryolith, in welchem Spatheisenstein, Bleiglanz, Quarz eingesprengt sich finden, die man so viel als möglich aushält, wird durch rollende Läufer (Roller, Rollersteine) auf einer Gusseisenplatte gemahlen, was bei der Weichheit des Minerals keine Schwierigkeit macht, dann gesiebt. Auf gleiche Weise wird das kohlensaure Calcium (Kalkstein oder Kreide) gemahlen.

Das Gemenge der beiden Pulver, zu welchem man meist etwas mehr als die oben angegebene Menge von kohlensaurem Calcium nimmt, um die Schmelzbarkeit zu vermindern, wird in einem mit Cokes geheizten, besonders construirten Flammenofen unter tüchtigem Umharken geglüht. Man bringt es erst in die hintere Abtheilung des Ofens, um es völlig abzutrocknen und vorzuwärmen, dann in die vordere heissere Abtheilung. Das Glühproduct wird glühend gezogen, man lässt es dabei durch ein vor der Arbeitsthür des Ofens liegendes Sieb oder Gitter fallen, um das Pulvrige von den gröberen Stücken zu trennen, welche von Neuem zermahlen werden und mit der Beschickung abermals in den Ofen kommen.

Das Pulvrige wird in längliche, steil trichterförmige eiserne Kästen von Kesselblech gebracht, in denen sich ein feiner Siebboden befindet,

---

[1]) Thomsen, Dingl. pol. J. **166**, 441; Schwarz, Dingl. pol. J. **166**, 283; Pol. Centralbl. 1862, 1495; Sauerwein, Dingl. pol. J. **165**, 443; Pol. Centralbl. 1862, 1489; Chem. Centralbl. 1862, 577. Ueber alle drei Abhandlungen Wagner's Jahresber. 1862, 291 u. f. Benzon, Hofmann's Ber. über die Entw. d. chem. Ind. **1**, 660.

und heiss ausgelaugt. Nur die concentrirten Laugen werden unmittelbar weiter verarbeitet, die schwächeren verwendet man beim Auslaugen. In den Auslaugekästen bleibt eine röthliche Masse zurück, welche Fluorcalcium, Kalk, unzersetzten Kryolith und etwas Eisenoxyd enthält.

Die Behandlung der concentrirten, bräunlichen, alkalischen, völlig eisenfreien Laugen von Thonerdenatron mit Kohlensäuregas, geschieht in langen, liegenden, den Dampfkesseln gleichenden, eisernen Cylindern, durch welche eine Flügelachse hindurchgeht. Mittelst einer, im vorderen Theile bis etwas über die Mitte hinabreichenden Scheidewand sind die Cylinder in eine vordere kleinere und hintere grössere Abtheilung getheilt. In die erstere treten drei Röhren, die das kohlensäurehaltige Gas zuführen, nämlich die Feuergase des Ofens, welche aus diesem durch einen Ventilator geholt werden. Die Gase kühlen sich auf ihrem unterirdischen Wege allerdings etwas ab, sind aber noch heiss genug, um die Lauge so stark zu erwärmen, dass sich das Thonerdehydrat in dichtem Zustande ausscheidet. Die Zersetzung erfolgt rasch und vollständig.

Sobald die Zersetzung beendet ist, lässt man die trübe Flüssigkeit in grosse eiserne Behälter fliessen. Das Thonerdehydrat setzt sich ab, die Lauge (Lösung von kohlensaurem Natrium) wird abgezogen, der Bodensatz durch Aufrühren in Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibende Thonerde ist blendendweiss, körnig, enthält aber noch etwa 6 Proc. kohlensaures Natrium. Sie wird durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaure Thonerde verwandelt (siehe diese). Die erhaltene alkalische Lauge wird in üblicher Weise versotten, um trockenes Sodasalz daraus darzustellen, oder man verdampft sie zum Krystallisationspunkte, wenn krystallisirtes Sodasalz bereitet werden soll. Man macht auch wohl die Lauge durch Kalk ätzend und verarbeitet sie auf Aetznatron; das dabei fallende, natronhaltige kohlensaure Calcium wird zum Zersetzen des Kryoliths verwandt (Schwarz).

Nach Sauerwein lässt sich der Kryolith auch auf nassem Wege durch Kalk zerlegen. Man wendet auf 3 Thle. fein zermahlenen Kryolith das Hydrat aus 2 Thln. gebranntem Kalk an; die Zerlegung erfolgt beim Kochen sehr leicht auf oben angegebene Weise, das heisst es entsteht unlösliches Fluorcalcium und eine Lösung von Thonerdenatron, aus welcher das erstere sich ablagert. Sauerwein empfiehlt, die Lösung auf Aetznatron zu verarbeiten. Wird nämlich die Lösung mit derselben Menge gemahlenen Kryoliths gekocht, welche man angewandt hat, oder besser noch mit etwas mehr, so entstehen Fluornatrium und Thonerde ($3\,Na_2O, Al_2O_3 + 6\,NaFl, Al_2Fl_6 = 12\,NaFl + 2\,Al_2O_3$) und kocht man dann die von der Thonerde und dem überschüssigen Kryolith, nach dem Absetzen beider, getrennte Lösung von Fluornatrium, mit Kalk, so erfolgt Umsetzung zu Natron und Fluorcalcium, man erhält Natronlauge ($2\,NaFl + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaFl_2$). Zu bemerken ist, dass die Zersetzung des Thonerdenatrons durch Kryolith nicht leicht erfolgt, weil die sich ausscheidende Thonerde denselben umhüllt; das Mineral muss höchst fein zermahlen sein, und unausgesetztes Rühren ist erforderlich. Das Gemenge von Thonerde und unzersetztem Kryolith wird, nachdem es ausgelaugt ist, mit Schwefelsäure behandelt, welche die Thonerde (Hydrat) löst, den Kryolith zurücklässt.

In der Praxis ist dies Verfahren nie angewandt.

Alkalimetrische Prüfung der Sodafabrikate. — In Bezug auf das Allgemeine der alkalimetrischen Prüfung der Sodafabrikate kann auf die alkalimetrische Prüfung der Pottasche verwiesen werden (S. 215). Die Prüfung geschieht mit Normalschwefelsäure (S. 215) und ihr Zweck ist Ermittelung des Gehalts der Fabrikate an alkalischem Natron, an kohlensaurem Natrium und Aetznatron. Statt Lackmustinctur sind in neuerer Zeit vielfach andere Substanzen als Indicatoren vorgeschlagen worden. Lunge empfiehlt das Dimethylanilinorange (von Th. Schuchardt in Görlitz erhältlich), dessen Farbe nur durch Mineralsäuren, nicht durch Kohlensäure verändert wird, so dass die Sodalösung direct titrirt, nicht erst übersättigt, die Kohlensäure durch Erhitzen vertrieben und dann zurücktitrirt zu werden braucht. Man darf dabei nur Mineralsäuren als Normalsäure verwenden (also z. B. nicht Normaloxalsäure) und nur in der Kälte arbeiten.

Soll jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Säure 1 Proc. Natron (Na_2O) anzeigen, so sind 3·1 g der Substanz zur Prüfung zu verwenden. Soll jedes halbe Cubikcentimeter der Normalsäure 1 Proc. Natron angeben, also jedes Cubikcentimeter der Säure 2 Proc. Natron, so wird natürlich nur halb so viel von der Substanz genommen, das ist 1·55 g. — 1 ccm Säure also = 0·031 g Na_2O.

Will man Procente an kohlensaurem Natrium (Na_2CO_3) unmittelbar erfahren, so hat man resp. 5·3 oder 2·65 g Substanz zu nehmen, und sollen Procente an krystallisirtem Salze ($Na_2CO_3 + 10\,aq.$) gefunden werden, so müssen resp. 14·3 oder 7·15 g der Substanz angewandt werden. 1 ccm Säure ist also = 0·053 g Na_2CO_3 und 0·143 g $Na_2CO_3 + 10\,aq.$

Für Procente Natronhydrat ($NaOH$), wenn man diese direct angegeben haben wollte, sind die Gewichtsmengen Substanz resp. 4 oder 2 g — 1 ccm Säure also = 0·040 g $NaOH$.

Da sich aus dem gefundenen Gehalte eines Sodafabrikats an Natron der Gehalt an kohlensaurem Natrium u. s. w. leicht berechnen und aus der unten mitgetheilten Tabelle ersehen lässt, so empfiehlt es sich für die Praxis, zur Prüfung diejenige Menge Substanz zu verwenden, bei der die verbrauchten Cubikcentimeter oder halben Cubikcentimeter der Normalsäure Procente Natron anzeigen, also 3·1 g oder 1·55 g. Man reicht dann nämlich in allen Fällen mit einer Füllung der Bürette aus, während in der Regel eine mehrmalige Füllung erforderlich ist, wenn man eine grössere Menge der Substanz zur Prüfung nimmt. Die kleinere Menge (1·55 g) wird genommen, wenn die zu prüfende Substanz reich ist an alkalischem Natron, wie die beste calcinirte Soda und das beste Aetznatron; die grössere Menge (3·1 g) wendet man an, wenn der Gehalt an alkalischem Natron 40 bis 50 Proc. nicht übersteigt. Für sehr arme Substanzen, wie krystallisirte Soda, kann man 6·2 g nehmen, in welchem Falle die verbrauchten Grade der Probesäure halbirt den Gehalt an Natron ergeben.

Man erfährt den Gehalt an kohlensaurem Natrium (Na_2CO_3), wenn man den bei Anwendung von 3·1 oder 1·55 g Substanz gefundenen Gehalt an Natron mit 1·75 multiplicirt. Multiplicirt man mit 4·61, so ergibt das Product den Procentgehalt an krystallisirtem Salze ($Na_2CO_3 + 10\,aq$). Für die Umwandlung der Procente Natron in Procente Natronhydrat ist der Multiplicator 1·29; für die Umwandlung der Procente wasser-

Tabelle, welche die dem Natron entsprechenden Mengen von Natronhydrat, kohlensaurem Natrium und krystallisirtem kohlensaurem Natrium angibt.

Natron	Natronhydrat	Kohlensaures Natrium	Krystallisirtes kohlensaures Natrium	Natron	Natronhydrat	Kohlensaures Natrium	Krystallisirtes kohlensaures Natrium
1	1·29	1·71	4·61	51	65·81	87·19	235·26
2	2·58	3·42	9·23	52	67·10	88·90	239·87
3	3·87	5·13	13·84	53	68·39	90·61	244·48
4	5·16	6·84	18·45	54	69·68	92·32	249·10
5	6·45	8·55	23·06	55	70·97	94·03	253·71
6	7·74	10·26	27·68	56	72·26	95·74	258·32
7	9·03	11·97	32·29	57	73·55	97·45	262·94
8	10·32	13·68	36·90	58	74·84	99·16	267·55
9	11·61	15·39	41·52	59	76·13	100·87	272·16
10	12·90	17·10	46·13	60	77·42	102·58	276·77
11	14·19	18·81	50·74	61	78·71	106·00	281·40
12	15·48	20·52	55·35	62	80·00	107·71	286·01
13	16·77	22·23	59·97	63	81·29	109·42	290·62
14	18·06	23·93	64·58	64	82·58	111·13	295·24
15	19·35	25·64	69·19	65	83·87	112·84	299·85
16	20·64	27·35	73·80	66	85·16	114·55	304·46
17	21·93	29·06	78·42	67	86·45	116·26	309·08
18	23·22	30·77	83·03	68	87·74	117·97	313·69
19	24·52	32·84	87·64	69	89·03	119·68	318·30
20	25·81	34·19	92·26	70	90·32	119·68	322·90
21	27·10	35·90	96·87	71	91·61	121·39	327·52
22	28·39	37·61	101·48	72	92·90	123·10	332·13
23	29·68	39·32	106·10	73	94·19	124·81	336·74
24	30·97	41·03	110·71	74	95·48	126·52	341·36
25	32·26	42·74	115·32	75	96·77	128·23	345·97
26	33·55	44·45	119·94	76	98·06	129·94	350·58
27	34·84	46·16	124·55	77	99·35	131·64	355·20
28	36·13	47·87	129·16	78	100·64	133·35	359·81
29	37·42	49·58	133·78	79	101·93	135·07	364·41
30	38·71	51·29	138·39	80	103·225	136·77	369·03
31	40·00	53·00	143·00	81	104·51	138·48	373·64
32	41·29	54·71	147·61	82	105·80	140·19	378·26
33	42·58	56·42	152·23	83	107·09	141·90	382·87
34	43·87	58·13	156·84	84	108·38	143·61	387·48
35	45·16	59·84	161·45	85	109·67	145·32	392·09
36	46·45	61·55	166·07	86	110·96	147·03	396·71
37	47·74	63·26	170·68	87	112·25	148·74	401·32
38	49·03	64·97	175·29	88	113·55	150·45	405·93
39	50·32	66·68	179·90	89	114·84	152·16	410·55
40	51·61	68·39	184·51	90	116·13	153·87	415·16
41	52·90	70·10	189·13	91	117·41	155·58	419·77
42	54·19	71·81	193·74	92	118·70	157·29	424·39
43	55·48	73·52	198·35	93	119·99	159·00	429·00
44	56·77	75·23	202·97	94	121·28	160·71	433·61
45	58·06	76·94	207·58	95	122·57	162·42	438·22
46	59·35	78·65	212·19	96	123·86	164·13	442·84
47	60·64	80·35	216·81	97	125·15	165·83	447·45
48	61·93	82·06	221·42	98	126·45	167·54	452·06
49	63·22	83·77	226·03	99	127·74	169·25	456·68
50	64·52	85·48	230·64	100	129·03	170·97	461·29

freien kohlensauren Natriums in Procente des krystallisirten Salzes ist er 2·68.

Die vorstehende Tabelle macht die Rechnung überflüssig; sie zeigt die Procente Natronhydrat, wasserfreies kohlensaures Natrium und krystallisirtes kohlensaures Natrium, welche den gefundenen Procenten Natron entsprechen.

Der alkalimetrische Titre oder die commercielle Grädigkeit der Soda wird von allen drei Hauptindustriestaaten verschieden bezeichnet; von den Deutschen nach Procenten von Natriumcarbonat, von den Engländern nach Procenten von wirklichem oder nutzbarem Natron (Na_2O), von den Franzosen nach der auf willkürlicher Basis aufgestellten Probe von Decroizilles. Die Grade nach letztern zeigen an, wie viele Gewichtstheile Schwefelsäure (H_2SO_4) durch 100 Gewichtstheile der angewendeten Substanz gesättigt werden. Da die Aequivalente von Na_2CO_3 und H_2SO_4 sich zu einander verhalten wie 53 : 49, so müssen 100 reines Natriumcarbonat 92·45 H_2SO_4 erfordern oder ebenso viele Grade Decroizilles zeigen. Die Procente von nutzbarem Natron, unter welchem man alles auf Probesäuren wirkende, also auch das etwa vorhandene Silicat, Aluminat, Hydrat ja auch Sulfuret versteht, werden in Frankreich Gay-Lussac'sche Grade genannt, aber nie in der Praxis benutzt. In England setzt man (auch jetzt noch) vielfach das Aequivalent des Natrons und des kohlensauren Natriums zu hoch, indem man diese statt 31 und 53 zu 32 und 54 rechnet. Jede englische Gradangabe zeigt danach um 1·316 Proc. ihres eigenen Betrages zu viel; 50 wirkliche Na_2O zeigen also $50 + 50 \times 0{\cdot}01316 = 50{\cdot}66$ englische Grade. In Liverpool pflegt man dafür eine eigenthümliche Correction anzubringen, welche die Anzahl Grade noch mehr vergrössert und lediglich auf eine Täuschung der Consumenten berechnet ist[1]).

Nach den genannten Principien wird auch die Grädigkeit des Aetznatrons bezeichnet, wobei man bei der deutschen Bezeichnung bis auf mehr als 120 Grad kommen kann.

Die krystallisirte Soda, das krystallisirte Sodasalz bietet, wie schon mehrfach gesagt (S. 356 u. 401), durch das Krystallisirtsein die Bürgschaft grosser Reinheit. Es finden sich darin nur so kleine Mengen von anhängendem Chlornatrium und schwefelsaurem Natrium, dass die alkalimetrische Prüfung meistens ganz überflüssig ist. Soll sie ausgeführt werden, so löst man 3·1 g des Salzes in einem Kochfläschchen in Wasser, erhitzt und operirt, wie es S. 424 beschrieben ist. Jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Säure ist 1 Proc. Natron; aus der Tabelle ersieht man den entsprechenden Gehalt an krystallisirtem Salze. Löst man 12·4 g des Salzes (nämlich 3·1 × 4) zu 200 ccm in einem Maassfläschchen, so hat man Lösung für mehrere Versuche; zu jedem werden dann 50 ccm mit der Pipette genommen. Nimmt man 100 ccm zur Prüfung, so entsprechen 2 ccm der Normalsäure 1 Proc. Natron. Den Versuch störende Substanzen sind nicht vorhanden.

Auf ganz gleiche Weise wird die alkalimetrisehe Prüfung des zweifach kohlensauren Natriums ausgeführt (S. 365); auch in diesem

---

[1]) Chem. News **32**, 267, 280, 302; **33**, 8, 17, 31, 40. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie **2**, 481.

finden sich keine Körper, welche die Genauigkeit des Resultats beeinträchtigen können.

In der calcinirten Soda (dem calcinirten Sodasalze) kommt neben sehr verschiedenen Mengen von Chlornatrium und schwefelsaurem Natrium fast stets etwas Aetznatron und auch schwefligsaures Natrium vor. Das letztere Salz kann beim Calciniren aus dem Schwefelnatrium der Mutterlauge entstehen, welche der ausgesoggten Soda anhängt, aber auch der Schwefelgehalt der Cokes liefert beim Calciniren die Säure für dasselbe, denn man findet es nach Otto in calcinirter Soda, die aus einer ausgesoggten Soda dargestellt ist, welche kein Schwefelnatrium enthält. Am Aeusseren lässt sich die Beschaffenheit der Waare, der alkalimetrische Gehalt, durchaus nicht erkennen; für dies Fabrikat ist also die alkalimetrische Prüfung unerlässlich. Der Fabrikant muss die Prüfung vornehmen, weil er Waare von bestimmtem Gehalte verkauft, der Consument, um den verbürgten Gehalt zu controliren.

Man operirt so, wie es oben für das krystallisirte Salz angegeben ist. Ist in der Soda schwefligsaures Natrium enthalten, so wird dieses bei der Titration mit als kohlensaures Natrium gerechnet. Der Grund davon leuchtet ein, die Normalsäure macht, wenn sie im Ueberschusse zugesetzt wird, die schweflige Säure frei und diese geht beim Kochen der Flüssigkeit weg, wie die Kohlensäure; es wird also das Natron des schwefligsauren Natriums als alkalisches Natron angezeigt.

Das schwefligsaure Natrium lässt sich vor der alkalimetrischen Prüfung der Soda leicht beseitigen, indem man die abgewogene Menge der Soda mit ein wenig fein zerriebenem chlorsaurem Kalium mengt und glüht. Das Schwefligsäuresalz ist dann in Schwefelsäuresalz verwandelt. Die Menge des Natriumsulfits ist aber meistens so gering, dass dieselbe im Handel keine Berücksichtigung findet.

Wird ein Versuch auf die Weise ausgeführt, dass man übersättigt und zurücktitrirt, ein zweiter Versuch, indem man die Soda vorher mit chlorsaurem Kalium glüht, so entspricht der Unterschied der Angaben der beiden Versuche dem Gehalte an Natron, das als schwefligsaures Natrium vorkommt. Es versteht sich von selbst, dass der Gehalt an schwefligsaurem Natrium in der Soda noch genauer ermittelt werden kann, wenn dies für erforderlich gehalten wird, nämlich durch Titriren der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung der Soda mit Zehntel-Jodlösung; 1 ccm dieser Lösung entspricht 0·0032 g schwefliger Säure und 0·0063 g schwefligsauren Natriums. Die Sodalösung muss so verdünnt angewandt werden, dass zu 100 ccm derselben höchstens 12·5 ccm der Jodlösung erfordert werden (s. schweflige Säure und unten Prüfung der rohen Soda).

Enthält die Soda neben kohlensaurem Natrium Aetznatron (Natronhydrat), so wird begreiflich durch die alkalimetrische Prüfung das Natron des Aetznatrons eben so gut wie das des kohlensauren Natriums angezeigt. Da es für die meisten Verwendungen der Soda gleichgültig ist, ob das Natron als Natronhydrat oder als kohlensaures Natrium vorkommt, so hat man meistens nicht nöthig, den resp. Gehalt an kohlensaurem Natrium und Aetznatron zu ermitteln. Soll dies geschehen, so wird verfahren, wie es bei der Pottasche S. 217 u. ff. beschrieben ist, das heisst, man bestimmt erst den ganzen Gehalt an alkalischem Natron und dann in einer anderen Probe den Gehalt, nachdem das kohlensaure Natrium durch

Chlorbaryum zersetzt worden ist. Eine Soda enthält Aetznatron, wenn eine Lösung derselben mit einem Ueberschusse einer Lösung von Chlorbaryum vermischt, ein Filtrat gibt, das alkalisch reagirt. In dem Filtrate befindet sich dann nämlich eine dem Aetznatron entsprechende Menge von Aetzbaryt, welche durch Normalsäure zu bestimmen ist. In neuerer Zeit ist von Degener[1]) eine Substanz, welche er Phenacetolin[2]) genannt hat, als Indicator vorgeschlagen, welche eine directe Bestimmung des Aetznatrons neben dem kohlensauren Natrium erlaubt. Das Phenacetolin löst sich bei Gegenwart von kaustischem Alkali mit schwach gelber Farbe, sobald dasselbe jedoch neutralisirt ist, mit intensiv rother.

Nach Lunge[3]) verfährt man zweckmässig in folgender Weise. Der alkalischen Sodalösung werden einige Tropfen des Indicators zugesetzt, so dass die Flüssigkeit kaum merklich gelb gefärbt erscheint, und dann Normalsäure hinzugefügt, bis die Farbe deutlich in schwach Rosa umschlägt; jetzt muss man ablesen. Die nächsten Tropfen machen das Roth ganz stark und bestätigen die erste Ablesung. Um das an der Einlaufstelle eintretende Gelbwerden kümmert man sich nicht, sobald die Flüssigkeit beim Umschütteln schwach rosa und dann wieder farblos wird; wenn sie dauernd schwach rosa bleibt, ist alles $NaOH$ gesättigt und nur Na_2CO_3 übrig. Man kann mit demselben Indicator auch das kohlensaure Natrium gleich weiter titriren, indem man weiter Normalsäure hinzufügt, wobei die Farbe erst stark roth und gegen das Ende zu gelbroth wird; im Augenblicke, wo auch alles kohlensaure Alkali gesättigt ist, geht das Roth oder Gelbroth, ganz plötzlich und scharf in Goldgelb, ohne einen Stich ins Rothe, über.

Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium sind in gut calcinirter Soda nicht beobachtet; sie können in dieser auch nicht vorkommen, sich aber wohl in nicht calcinirter, nur getrockneter ausgesoggter Soda finden. Auch in einer nicht völlig weissen, also nicht gehörig calcinirten Soda kommen Spuren von Schwefelnatrium vor. Sollte die Lösung eines trocknen oder schlecht calcinirten Sodasalzes Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium enthalten (man berücksichtige, dass aus Schwefelnatrium und schwefligsaurem Natrium beim Lösen unterschwefligsaures Natrium entsteht), so operirt man, wie es unten für die rohe Soda und die Sodalaugen angegeben ist, in denen diese Verbindungen vorkommen. Daselbst findet sich auch angegeben, wie das Vorhandensein dieser Verbindungen erkannt wird.

Das Aetznatron der Sodafabriken enthält Natronhydrat neben kohlensaurem Natrium, und oft sehr bedeutende Mengen von schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium. Die alkalimetrische Prüfung desselben wird wie die des krystallisirten Sodasalzes und der calcinirten Soda ausgeführt. Man löst zweckmässig zehnmal 3·1 g, also 31 g, zu 500 ccm; lässt die Lösung durch Absetzen sich klären und nimmt mit der Pipette 50 ccm

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker 1881, 357. — [2]) Die Verbindung wird erhalten, indem man gleiche Molecüle Phenol, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, den Rückstand mit kaltem Wasser wäscht, mit heissem Wasser auskocht, verdampft und den Rückstand in Alkohol löst. Auch ist es von Th. Schuchardt käuflich zu erhalten. — [3]) Wagn. Jahresb. 1881, 244.

davon zu der Prüfung. In einem bläulichweissen, vollkommen krystallinischen, also im Aeusseren ausgezeichneten Präparate, fand Otto den Gehalt an Natron zu nur 47 Proc., entsprechend 60·6 Proc. Natronhydrat.

Für die alkalimetrische Prüfung der rohen Soda muss berücksichtigt werden, dass der Wasserauszug derselben neben kohlensaurem Natrium und Aetznatron stets etwas Schwefelnatrium enthält. Hat die Soda der Einwirkung der Luft ausgesetzt gelegen, ist sie verwittert, so kommt in dem Wasserauszuge auch unterschwefligsaures Natrium vor. Dies Salz bildet sich bekanntlich aus Schwefelnatrium durch Oxydation, kann aber zum Theil auch von dem unterschwefligsauren Calcium herrühren, das durch Oxydation aus dem Schwefelcalcium entsteht und das sich mit dem kohlensauren Natrium umsetzt, wenn man die Soda mit Wasser behandelt.

Das Vorhandensein von Schwefelnatrium im Auszuge lässt sich durch die gewöhnlichen Erkennungsmittel für alkalische Sulfurete leicht nachweisen. Der Auszug färbt eine höchst verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium oder damit getränktes Papier violett, fällt Bleisalzlösungen, z. B. eine Lösung von essigsaurem Blei, nicht weiss, sondern braun oder schwarz, je nach der Menge des Schwefelnatriums, und beim Neutralisiren des Auszugs mit verdünnter Schwefelsäure zeigt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Die Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium kann sehr sicher auf folgende Weise erkannt werden. Man schüttelt den Auszug mit kohlensaurem Cadmiumoxyd, das man mit Wasser zu einer milchigten Flüssigkeit verrieben hat. Das Schwefelnatrium wird dadurch leicht und vollständig zersetzt; es entstehen Schwefelcadmium und kohlensaures Natrium. Zu dem Filtrate gibt man verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction; es stellt sich binnen Kurzem eine Trübung von Schwefel ein, wenn das fragliche Salz vorhanden ist. Man erinnere sich, dass die unterschweflige Säure in Schwefel und schweflige Säure zerfällt, sobald sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abgeschieden wird. Anstatt des kohlensauren Cadmiums können auch einige Tropfen einerLösung von schwefelsaurem Zink genommen werden; auch kohlensaures Zink ist anwendbar (Mohr).

Wird der Auszug einer rohen Soda alkalimetrisch geprüft, so ergibt die Prüfung das Natrium des vorhandenen Schwefelnatriums als Natron, da das alkalische Sulfuret von der Probesäure eben so gut neutralisirt wird wie das Aetznatron und das kohlensaure Natrium. Bei der Einwirkung der Säure auf das Schwefelnatrium entstehen bekanntlich schwefelsaures Natrium und Schwefelwasserstoff, welcher letztere beim Erhitzen der Flüssigkeit weggeht wie die Kohlensäure. Man erfährt also den Gehalt an alkalischem Natron zu hoch, und zwar um so viel zu hoch, als dem Betrage an vorhandenem Schwefelnatrium entspricht. In gut bereiteter Soda ist dieser Betrag so gering, dass der Fehler, welcher dadurch veranlasst wird, kaum Beachtung verdient.

Man wägt für die Prüfung 31 g (zehnmal 3·1 g) der sehr fein zerriebenen Soda ab, digerirt dieselbe längere Zeit hindurch, kalt oder bei etwa 30 bis 40^0, mit Wasser, filtrirt in eine 500 ccm fassende Maassflasche, wäscht den Rückstand sorgfältig aus und bringt den Auszug durch Zugeben von Wasser auf 500 ccm. Von dieser, durch Umschütteln gleichartig gemachten Flüssigkeit nimmt man mit der Pipette 50 ccm

und verwendet sie zur Prüfung. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Normalsäure zeigen Procente Natron an. Nimmt man 100 ccm der Flüssigkeit zur Prüfung, so entsprechen zwei Cubikcentimeter der Säure einem Procent Natron.

Macht man den Auszug aus einer kleineren Menge von Soda und nimmt man dafür eine grössere Menge des Auszugs zur Prüfung, so kann man das Filtriren umgehen, den Auszug in der Maassflasche selbst bereiten und durch Absetzen sich klären lassen. Der Fehler, welcher durch den unlöslichen Rückstand veranlasst wird, ist dann unbedeutend. Man schüttelt z. B. 6·2 g der fein gepulverten Soda in eine Literflasche, gibt Wasser zu, lässt dies unter öfterem Umschwenken der Flasche nicht zu kurze Zeit einwirken, füllt die Flasche bis zur Marke, schüttelt, lässt das Ungelöste sich absetzen und nimmt mit der Pipette 250 ccm des klaren Auszugs zur Prüfung. Jedes Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt dann 2 Proc. Natron an.

Wenn der bei der Prüfung des Sodaauszugs entstehende Schwefelwasserstoff, oder die Farbe des Auszugs, die Erkennung des Neutralisationspunktes unsicher machen sollten, so entschwefelt man den Auszug vor der Prüfung durch kohlensaures Cadmium (nicht durch Zinksalz). Man verreibt das kohlensaure Cadmium mit ein wenig des auf angegebene Weise bereiteten Sodaauszugs, spült den Inhalt der Reibschale in eine Flasche, gibt von dem Auszuge noch hinreichend zu, schüttelt tüchtig und filtrirt. Von dem Filtrate pipettirt man die erforderliche Menge zur Prüfung ab. Da bei dem Entschwefeln des Auszugs das Natrium des Schwefelnatriums zu kohlensaurem Natrium wird, so schliessen die gefundenen Procente Natron auch das aus dem Schwefelnatrium entstandene Natron ein. Bei Sodalaugen, welche reich sind an Schwefelnatrium, wie die Mutterlaugen, ist es immer rathsam, die so leicht ausführbare Entschwefelung vor der alkalimetrischen Prüfung vorzunehmen[1]). Auch vorhandenes unterschwefligsaures Natrium wird bei der Titration mit als kohlensaures Natrium gefunden.

Wird es für erforderlich gehalten, die Menge des Schwefelnatriums in dem Sodaauszuge zu bestimmen, so kann dies nach Mohr maassanalytisch durch eine ammoniakalische Zinklösung geschehen. Diese zersetzt das Schwefelnatrium, es entsteht Schwefelzink; die vollständige Zersetzung wird durch alkalische Bleilösung oder besser Nickelchlorürlösung erkannt. Zur Bereitung der Zinklösung einer Zehntel-Normallösung werden 3·253 g ($^1/_{10}$ Aequivalent) reines Zink in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, dann bis zu einem Liter verdünnt. Von dieser Lösung lässt man in eine bestimmte, mit der Pipette genommene Menge des Sodaauszugs so lange eintröpfeln unter tüchtigem Umschütteln, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf Filtrirpapier beim Zusammentreffen mit einem ebenfalls auf das Papier gebrachten Tropfen

---

[1]) Chlorsilber, frisch gefälltes, entschwefelt die Laugen ebenfalls sehr gut und das Natrium des Schwefelnatriums ist dann als Chlornatrium in dem Auszuge vorhanden. Man sollte meinen, es liesse sich auf diese Weise die Menge des Schwefelnatriums aus dem Unterschiede ermitteln, aber es geht dies nicht, weil vorhandenes unterschwefligsaures Natrium Chlorsilber löst. Wird dann später bei der Prüfung die Flüssigkeit erhitzt, so scheidet sich Schwefelsilber aus.

alkalischer Blei- oder ammoniakalischer Nickelchlorürlösung keine Schwärzung mehr hervorruft. 1 ccm der Zinklösung entspricht 0·0039 g Schwefelnatrium, Na_2S (siehe Schwefelwasserstoff).

Hat man auf diese Weise die Menge des Schwefelnatriums ermittelt, so kann man die entsprechende Menge von Natron von dem durch die alkalimetrische Prüfung gefundenen Natrongehalte der Soda abziehen und so das Natron finden, welches als kohlensaures Natrium und Aetznatron vorhanden ist. 39 Schwefelnatrium entsprechen 31 Natron.

Lestelle empfiehlt eine ammoniakalische Silberlösung zum Titriren des Schwefelnatriums der Soda. Werden 27·69 g salpetersaures Silberoxyd unter Zusatz von 250 ccm Ammoniakflüssigkeit zu 1 Liter in Wasser gelöst, so entspricht 1 ccm der Lösung 0·010 g Schwefelnatrium, Na_2S. Man macht den Sodaauszug ammoniakalisch, erhitzt ihn zum Sieden und lässt tropfenweise die Silberlösung einfallen, so lange die Flüssigkeit noch dunkel gefärbt wird. Sobald sich die Reaction ihrem Ende naht, filtrirt man und prüft das Filtrat von Neuem, und so fort, bis nach wiederholtem Filtriren ein Tropfen der Silberlösung nur einen Schein von Färbung hervorbringt. Das wiederholte Filtriren ist jedesmal sehr lästig. Ist die Menge des vorhandenen Schwefelnatriums unbedeutend, so wendet man die Silberlösung nur halb so stark an.

Soll auch der Gehalt des Sodaauszuges an unterschwefligsaurem Natrium bestimmt werden, so kann dies sehr genau durch Jodlösung geschehen. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung zeigt 0·0126 g wasserfreies unterschwefligsaures Natrium an. Der Sodaauszug muss zu dieser Prüfung mit Essigsäure neutralisirt werden; dadurch kommt, wegen des vorhandenen Schwefelnatriums, Schwefelwasserstoff in denselben, der durch Jod ebenfalls zersetzt wird. Will man daher durch die Jodlösung nur den Gehalt an unterschwefligsaurem Natrium erfahren, so muss der Auszug vor der Prüfung entschwefelt werden, indem man ihn auf oben angegebene Weise mit kohlensaurem Cadmium oder Zinkoxyd behandelt. Dann neutralisirt man ihn mit Essigsäure, setzt ein wenig Stärkelösung zu demselben und lässt tropfenweise die Jodlösung einfliessen, bis eben eintretende blaue Färbung einen geringen Ueberschuss an Jod anzeigt.

Nach Scheurer-Kestner können Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium auch durch sehr schwache Lösung von übermangansaurem Kalium titrirt werden. Der mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Sodaauszug muss sehr verdünnt angewandt werden. Ermittelt man durch einen Versuch, wie viel von der Lösung des übermangansauren Kaliums zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der unterschwefligen Säure erfordert wird und dann, wie viel davon zur Zersetzung des letzteren allein nöthig ist, indem man die Flüssigkeit vorher entschwefelt, so ergibt der Unterschied die Menge des Schwefelwasserstoffs.

Wenn man den Sodaauszug oder eine Sodalauge unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kalium eindampft und den Rückstand glüht, so werden begreiflich sowohl Schwefelnatrium als auch unterschwefligsaures Natrium zersetzt. Abgesehen davon, dass das Eindampfen eine lästige Operation ist, muss berücksichtigt werden, dass aus dem unterschwefligsauren Natrium zweifach schwefelsaures Natrium entsteht, durch welches ein Theil des alkalischen Natrons neutralisirt wird. Auch Mehrfach-Schwefelnatrium, wenn es vorhanden sein sollte, würde schwefelsaures Natrium und Schwefelsäure

geben. Die Menge des Natriumsulfats wird am zweckmässigsten durch Titration der mit Salzsäure angesäuerten Sodalauge mit Chlorbaryum nach Wildenstein (1. Abth., S. 721) gefunden. Zur Bestimmung des Gesammtschwefels oxydirt man mit Bromwasser oder Chlorkalklösung und verfährt wie vorhin.

In neuerer Zeit ist es auch Bedürfniss geworden, die in der Soda enthaltenen Cyanverbindungen, resp. das Ferrocyannatrium derselben, quantitativ zu bestimmen. Hurter [1]) hat dazu folgendes Verfahren vorgeschlagen: 100 ccm der Sodalauge oder -lösung werden mit einer Lösung von Chlorkalk versetzt, um alles Sulfit u. s. w. in Sulfat, Ferrocyanür in Ferridcyanür überzuführen, angesäuert und erhitzt, bis alles Chlor ausgetrieben ist, und dann aus einer Bürette Zehntel-Normal-Kupferlösung (enthaltend 3·17 g Cu im Liter) hinzugesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit einer Eisenvitriollösung (1 : 100) auf einer Porcellanplatte noch eine blaue Fällung gibt. Sobald alles Ferridcyanür durch das Kupfersalz als gelber Niederschlag gefällt ist, gibt bei Zusatz von mehr Kupfersalz die Flüssigkeit mit Eisenvitriol nicht mehr eine blaue, sondern eine rothe Farbe, indem das Ferridcyankupfer zu Ferrocyankupfer reducirt wird:



$$Cu_3Fe_2Cy_{12} + 2HCl + 2FeCl_2 = Cu_3H_2Fe_2Cy_{12} + Fe_2Cl_6.$$

Jedes Cubikcentimeter der Kupferlösung zeigt 0·01013 g Na_4FeCy_6 an.

Sehr zweckmässig ist eine andere von de Haen angegebene Methode, nach welcher das Ferrocyan als Berlinerblau gefällt, dies mit Natronlauge in Ferrocyannatrium übergeführt und letzteres mit Chamäleonlösung titrirt wird. Nach Lunge [2]) verfährt man am besten in folgender Weise: Die mit Salzsäure angesäuerte Sodalauge wird mit einem Ueberschusse von Eisenchlorid versetzt und gut umgerührt, wobei das Berlinerblau sich gut in Flocken zusammenballt und absetzt. Man filtrirt und wäscht sorgfältig aus, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Dann übergiesst man den Niederschlag auf dem Filter mit Natronlauge, bis alles Berlinerblau in Eisenoxyd und Ferrocyannatrium umgesetzt ist, und wäscht wiederum sehr sorgfältig, bis zum Verschwinden aller alkalischen Reaction aus. Filtrat und Waschwasser werden gesammelt, angesäuert und mit Zehntel-Normal-Chamäleon (entsprechend Zehntel-Normal-Oxalsäure) austitrirt, bis die Flüssigkeit einen deutlich gelbrothen Stich angenommen hat. Es ist nothwendig, das Chamäleon langsam zuzusetzen, da sonst die Lösung leicht grün wird und die Resultate ungenau ausfallen. 1 ccm der Chamäleonlösung ist = 0·0304 g Na_4FeCy_6.

Enthält ein Sodafabrikat nur neutrales kohlensaures Natrium, oder hat man darin vorhandenes Aetznatron durch Erhitzen mit kohlensaurem Ammonium, im angefeuchteten Zustande, in kohlensaures Natrium verwandelt, oder vorhandenes zweifachkohlensaures Natrium durch Glühen zersetzt, so kann man die Menge des vorhandenen oder entstandenen neutralen kohlensauren Natriums auch aus der Menge der Kohlensäure ermitteln, welche das Fabrikat in einem Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure entwickelt (2. Abth., S. 805). Werden 4·82 g der Substanz zur Prüfung angewandt, so zeigen je 2 Centigramm (0·020 g) der entwichenen Kohlensäure 1 Proc. kohlensaures Natrium an. Aus dem Unterschiede der Kohlen-

[1]) Chem. News. 39, 25. — [2]) Wagn. Jahresber. 1881, 246.

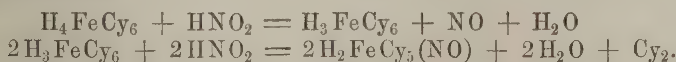
säuremenge zweier Versuche, von denen der eine ohne Behandlung mit kohlensaurem Ammonium, der andere nach dieser Behandlung ausgeführt ist, ergibt sich die Menge des Aetznatrons. Man hat den Unterschied der aus beiden Kohlensäurebestimmungen sich ergebenden Procente kohlensauren Natriums mit 0·5886 zu multipliciren, um die Procente an Aetznatron zu erfahren. Enthält die Soda Schwefelnatrium, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natrium, so setzt man bei der Prüfung etwas neutrales chromsaures Kalium zu, durch welches Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zerlegt werden.

Cyannatrium, NaCN oder NaCy. — Das Salz kann wie das Kaliumsalz dargestellt werden und gleicht diesem im Allgemeinen. Da das Ferrocyannatrium nicht Handelsartikel ist, wie das Ferrocyankalium, so wird die von Wiggers empfohlene Darstellungsmethode (aus Natriumhydrat und Blausäure) meistens die bequemste sein. Regelmässige Krystalle sind schwer zu erhalten.

Rhodannatrium, Sulfocyannatrium, NaSCN. — Das Salz lässt sich durch Schmelzen von Ferrocyannatrium mit Schwefel auf gleiche Weise wie das Kaliumsalz aus dem Ferrocyankalium darstellen, aber aus den bei Cyannatrium angegebenen Gründen wird es meistens bequemer sein, dasselbe durch Neutralisiren von Rhodanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natrium, Abdampfen u. s. w. zu bereiten. — Noch bequemer dürfte es sein, eine Lösung von Rhodanammonium, zu dessen Bereitung Liebig und Millon ein so einfaches Verfahren gegeben haben (s. Rhodanammonium), unter Zusatz von kohlensaurem Natrium einzudampfen.

Das Rhodannatrium ist sehr zerfliesslich, krystallisirt aus seiner concentrirten Lösung nur, wenn dieselbe unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht wird. Die Krystalle, rhombische Tafeln, sind wasserfrei. Auch in Weingeist ist das Salz sehr löslich und aus dieser Lösung krystallisirt es leichter (Meitzendorff[1]).

Nitroprussidnatrium. — Die Darstellung dieses in grossen, rubinrothen Krystallen des rhombischen Systems anschiessenden Salzes, $Na_2FeCy_5NO + 2H_2O$ oder $Na_4Fe_2Cy_{10}(NO)_2 + 4H_2O$, ist schon 2. Abth., S. 879 ausführlich besprochen worden. Es möge dem dort Angegebenen noch Folgendes hinzugefügt werden. Die Angabe Hadows, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ferrocyanwasserstoffsäure, nicht aber durch Stickoxyd Nitroprussidwasserstoff entstehe, ist von Städeler[2]) bestätigt. Nach diesem erfolgt die Bildung der letzteren in der Weise, dass zuerst durch oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure Ferricyanwasserstoff entsteht und dieser unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Cyan in Nitroprussidwasserstoff übergeht, entsprechend den Gleichungen:



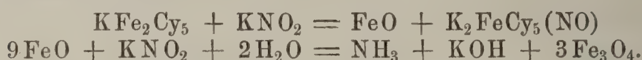
$$H_4FeCy_6 + HNO_2 = H_3FeCy_6 + NO + H_2O$$
$$2H_3FeCy_6 + 2HNO_2 = 2H_2FeCy_5(NO) + 2H_2O + Cy_2.$$

Auch bei Einwirkung von Untersalpetersäure auf eine Lösung von Ferrocyankalium, oder bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure

1) Pogg. Ann. 56, 65. — 2) Ann. Chem. Pharm. 151, 1.

auf eine Mischung einer Lösung von Ferrocyankalium und Salpetersäure entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure (Bunge[1]).

Der in der Lösung von Eisenvitriol durch Cyankalium entstehende Niederschlag KFe_2Cy_5 löst sich nach Fresenius[2]) in einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium leicht beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak, Abscheidung von Eisenoxyduloxyd und Bildung von Nitroprussidkalium auf. Der stattfindende Process lässt sich durch folgende Gleichungen deuten:

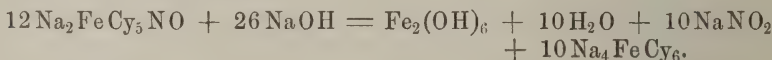


$$KFe_2Cy_5 + KNO_2 = FeO + K_2FeCy_5(NO)$$
$$9FeO + KNO_2 + 2H_2O = NH_3 + KOH + 3Fe_3O_4.$$

Nach Weith[3]) endlich bildet sich Nitroprussidsalz auch durch Einwirkung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kalium und Ferrocyankalium auf Eisenchlorid.

Versetzt man eine verdünnte Auflösung von Ferrocyankalium und salpetrigsaurem Kalium mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag von Berlinerblau beim Umschütteln sogleich wieder zu einer braunen Flüssigkeit auf. Wenn nach einigen Tagen in der Flüssigkeit weder Ferrocyansalz, noch Ferridcyansalz nachzuweisen ist (Blausäure tritt höchstens in Spuren auf), so filtrirt man von etwa ausgeschiedenen kleinen Mengen Berlinerblau ab, sättigt das Filtrat annähernd mit kohlensaurem Natrium und fällt es mit schwefelsaurem Kupfer. Der entstehende Niederschlag ist reines Nitroprussidkupfer, welches, wie 1. Abth. S. 879 angegeben wurde, in Natriumsalz verwandelt werden kann. Aus 50 g gelbem Blutlaugensalze wurden auf diese Weise 36 g Nitroprussidkupfer, entsprechend 37·2 g Nitroprussidnatrium erhalten.

Erhitzt man Nitroprussidnatrium mit Natronlauge, so zersetst es sich nach Weith unter Abscheidung von Eisenhydroxyd in Ferrocyannatrium und salpetrigsaures Natrium, ohne dass, wie Playfair behauptet, Stickstoff in freiem Zustande dabei auftritt (vergl. 2. Abth., S. 880), entsprechend der Gleichung:



$$12Na_2FeCy_5NO + 26NaOH = Fe_2(OH)_6 + 10H_2O + 10NaNO_2 + 10Na_4FeCy_6.$$

Kieselsaures Natrium. — Das Vorkommen des kieselsauren Natriums in der Natur ist wesentlich das des kieselsauren Kaliums, das heisst, in den meisten Mineralien, welche kieselsaures Kalium enthalten, findet sich auch kieselsaures Natrium in grösserer oder geringerer Menge, so in den Feldspathen, im Glimmer u. s. w. (S. 225).

Was über das Verhalten der Kalilauge und der Lösung von kohlensaurem Kalium gegen Kieselsäure und Kieselmineralien a. a. O. gesagt worden ist, gilt auch von Natronlauge und der Lösung von kohlensaurem Natrium.

Ueber die Menge der Kohlensäure, welche durch Kieselsäure aus kohlensaurem Natrium, beim Erhitzen oder Schmelzen, deplacirt wird, sind von Scheerer Versuche angestellt worden, analog denen, welche von ihm

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1866, 82 u. 88. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **151**, 1. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 312.

mit kohlensaurem Kalium ausgeführt wurden. Verhalten sich auch kohlensaures Natrium und kohlensaures Kalium, wenn sie mit Kieselsäure erhitzt oder geschmolzen werden, unter gleichen Umständen im Allgemeinen gleich, so findet doch hierbei die wesentliche Verschiedenheit statt, dass die Menge der deplacirten Kohlensäure nicht die gleiche ist, dass also nicht analog zusammengesetzte Verbindungen entstehen.

Schmilzt man kohlensaures Natrium mit Kieselsäure bei hoher Temperatur in dem Verhältnisse zusammen, dass der Sauerstoff der Kieselsäure und der Sauerstoff der Kohlensäure des Salzes einander gleich sind, also im Verhältnisse gleicher Molecüle, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben und es resultirt das neutrale Salz Na_2SiO_3. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Anwendung einer grösseren Menge von kohlensaurem Natrium, wenn man die Temperatur so niedrig hält, dass das Gemisch nur sintert. Sie ist die kieselsäurereichste Verbindung, welche bei Ueberschuss von kohlensaurem Natrium entstehen kann.

Wird das Gemisch von 1 Mol. Kieselsäure und mehr als 1 Mol. kohlensaurem Natrium stärker erhitzt, so wird mehr Kohlensäure ausgetrieben, aber nie die ganze Menge des Kohlensäuresalzes zersetzt. Wie viel ausgetrieben wird, ist abhängig von der Grösse des Ueberschusses an kohlensaurem Natrium, von der Dauer des Schmelzens und der Temperatur, steigt mit diesen Einflüssen. Kommen in dem Gemische auf 1 Mol. Kieselsäure 50 Mol. kohlensaures Natrium, so werden 2 Mol. Kohlensäure ausgetrieben; im Rückstande findet sich also die Verbindung $2\,Na_2O, SiO_2$ oder $Si(ONa)_4$; ihr entspricht die Kaliverbindung $4\,K_2O, 3\,SiO_2$. Unter denselben Umständen deplacirt also die Kieselsäure aus kohlensaurem Natrium anderthalbmal soviel Kohlensäure, als aus kohlensaurem Kalium. Es existirt auch noch die intermediäre Verbindung $4\,Na_2O, 3\,SiO_2$, welcher die Verbindung K_2SiO_3 entspricht.

Nach Scheerer's Versuchen ist also aus kohlensaurem Natrium und Kieselsäure ein von kohlensaurem Alkali freies kieselsaures Natrium nur zu erhalten, wenn man $3\frac{1}{2}$ Thle. kohlensaures Natrium mit mindestens 2 Thln. Kieselsäure bei hoher Temperatur zusammenschmilzt. Die Schmelze ist dann Na_2SiO_3. Wird weniger Kieselsäure genommen, so entstehen zwar basischere Silicate, aber diese entsprechen nicht dem Verhältnisse, in welchem Kieselsäure und kohlensaures Natrium genommen sind, es bleibt stets etwas von letzterem unzersetzt. Mitscherlich hatte früher angegeben, dass auch unter diesen Umständen, nämlich bei Ueberschuss an kohlensaurem Natrium, stets das Silicat Na_2SiO_3 entstehe, dass der Sauerstoffgehalt der deplacirten Kohlensäure stets gleich dem Sauerstoffgehalte der Kieselsäure sei. Wird die Menge der Kieselsäure vermehrt, nimmt man auf $3\frac{1}{2}$ kohlensaures Natrium mehr als 2 Kieselsäure, so wird natürlich alle Kohlensäure ausgetrieben, und es entstehen kieselsäurereichere Silicate, die um so strengflüssiger sind, je reicher sie an Kieselsäure sind. Die geschmolzene Masse erstarrt stets glasig. Bei sehr überwiegender Kieselsäure hört die Schmelzbarkeit auf und bleibt begreiflich Kieselsäure unverbunden.

Aus einer Lösung von Kieselsäure in Natronlauge sollen durch Verdampfen und Hinstellen der concentrirten Lösung Krystallrinden des Salzes Na_2SiO_3, welche Krystallwasser enthalten, resultiren. Nach Ammon erhält man dies Salz in folgender Weise. Man löst in Natronlauge soviel

Kieselsäure, dass auf 2 Mol. NaOH 1 Mol. SiO_2 kommt, dampft die klare Lösung bei möglichstem Abschlusse der Luft ein und giesst die syrupdicke Flüssigkeit von ausgeschiedenen Krystallen von kohlensaurem Natrium ab. Beim Abkühlen dieser Flüssigkeit auf — 22° entsteht beim Umrühren ein Krystallbrei, der nach dem Abfliessen der Mutterlauge in Wasser gelöst, eine Lösuug gibt, welche bei längerem Stehen grosse Krystalle von $Na_2SiO_3 + 8H_2O$ liefert.

Das Verhalten der Lösungen von Natronsilicaten gleicht völlig dem der Kalisilicate, und wie sich durch Schmelzen von kohlensaurem Kalium mit Quarzpulver oder weissem Quarzsand eine Kieselfeuchtigkeit bereiten lässt, kann eine solche auch mit kohlensaurem Natrium dargestellt werden. Man wird am besten auf $3^1/_2$ Thle. kohlensaures Natrium 2 Thle. der Kieselsäure nehmen (S. 226).

Dem Kali-Wasserglase, einem kieselsäurereichen Kalisilicate, entspricht das Natron-Wasserglas, das wegen der grösseren Billigkeit jetzt vielfach an die Stelle des ersteren getreten ist. Man bereitet dasselbe, nach Fuchs, durch Schmelzen von 2·3 Thln. kohlensaurem Natrium, 4·5 Thln. gepulvertem Quarz oder Sand, zweckmässig unter Zusatz von 0·1 Thl. Kohlenpulver, auf die beim Kali-Wasserglase (S. 226) beschriebene Weise. Billiger kann es, nach Buchner, mit schwefelsaurem Natrium dargestellt werden, nämlich durch Schmelzen von 6 Thln. schwefelsaurem Natrium (wasserfreiem Glaubersalz), 10 Thln. Quarz und 1·5 bis 2 Thln. Holzkohlenpulver. Die Kieselsäure zerlegt, unter Mitwirkung der Kohle, das schwefelsaure Natrium.

Das sogenannte Doppel-Wasserglas ist ein Gemenge von Kali- und Natron-Wasserglas; man bereitet es durch Schmelzen von 10 Thln. Quarz, 2·8 Thln. gereinigter Pottasche, 2·2 Thln. kohlensaurem Natrium und 0·6 Thln. Kohlenpulver, oder durch Vermischen concentrirter Lösungen von Kali-Wasserglas und Natron-Wasserglas in dem Volumverhältnisse 3 : 2.

Kieselfluornatrium, Na_2SiFl_6, wird genau wie das Kaliumsalz erhalten. Es scheidet sich in grösseren Körnern aus, sinkt leichter zu Boden und spielt nicht in Regenbogenfarben. Ungeachtet der gelatinösen Beschaffenheit, welche es im feuchten Zustande besitzt, erscheint es doch krystallisirt unter dem Mikroskope, wodurch es sich vom Kaliumsalze unterscheidet. Es ist in Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz, und zwar noch mehr in kochendem als kaltem. Eine siedend heisse, gesättigte Lösung gibt es beim Verdampfen in kleinen, glänzenden, sechsseitigen Prismen mit gerade angesetzten Endflächen. Es ist wasserfrei, schmilzt vor dem Glühen und entwickelt leichter Fluorsilicium als das Kaliumsalz (Berzelius).

Titansaures Natrium. — Das neutrale Salz, Na_2TiO_3, entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Titansäure mit 5 bis 12 Thln. kohlensaurem Natrium (H. Rose). Das wasserhaltige Salz, $Na_2TiO_3 + 4H_2O$, wird wie das entsprechende Kaliumsalz erhalten. Das saure Salz, $2Na_2O, 9TiO_2 + 5H_2O$, entsteht durch Behandlung des neutralen wasserfreien Salzes mit kaltem Wasser. Eine Verbindung von titansaurem Natrium mit phosphorsaurem Natrium, $Ti_2Na(PO_4)_3$, entsteht durch Zu-

sammenschmelzen von Phosphorsalz und Titansäure in spitzen Rhomboëdern des hexagonalen Systems (Wunder[1]) und wurde früher zuerst für künstlichen Anatas (Rose[2]), später für phosphorsaures Titan (Ad. Knop[3]) gehalten. Bei stärkerem und längerem Erhitzen entsteht Rutil (2. Abth., S. 998). Fluortitannatrium, Na_2TiFl_6, wird wie das Kaliumsalz erhalten, ist in Wasser viel leichter löslich und krystallisirt in hexagonalen Prismen (Marignac[4]). Das saure Salz, HNa_3TiFl_8, bildet kleine, glänzende, rhombische Krystalle.

Zirconsaures Natrium. — Das neutrale Salz, Na_2ZrO_3, wird durch lange andauerndes Glühen von etwa gleichen Molecülen Zirconerde und kohlensaurem Natrium (angew. 100 Thle. ZrO_2 und 80·05 Thle. Na_2CO_3) als krystallinische, an der Luft feucht werdende Masse erhalten, welche mit Wasser Natronhydrat und amorphe Zirconerde bildet. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Natriumcarbonat entsteht das Salz Na_4ZrO_4, welches mit Wasser behandelt hexagonale Tafeln des Salzes $Na_2O, 8\,ZrO_2 + 12\,H_2O$ liefert (Hiortdahl). Beim Zusammenschmelzen von Zirconsäure mit Phosphorsalz im Perrot'schen Ofen oder vor dem Gebläse entstehen mikroskopische, farblose, durchsichtige Parallelopipede vom specifischen Gewicht 3·12 bis 3·14, welche nach Knop[5]) phosphorsaures Zirconium sind, nach Kraut[6]) jedoch wahrscheinlich dem phosphorsauren Titan-Natrium entsprechen und die Zusammensetzung $NaZr_2(PO_4)_3$ besitzen.

Chlorzirconiumnatrium, Na_2ZrCl_6, und Fluorzirconiumnatrium, $5\,NaFl, 2\,ZrFl_4$, sind schon 2. Abth., S. 1016 angeführt.

Thorsaures Natrium scheint nicht darstellbar zu sein, da Thorerde mit kohlensaurem Natrium geschmolzen keine Kohlensäure entwickelt. Die natriumhaltigen Säuresalze der Thorerde sind schon 2. Abth., S. 1035 u. ff. beschrieben.

Schwefelsaures Chrom-Natrium, Natron-Chrom-Alaun, $Na_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$ oder $NaCr(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, wird wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt, lässt sich aber nicht in deutlichen Krystallen erhalten.

Chromsaures Natrium. — Das neutrale Salz, Na_2CrO_4, kann aus Chromeisenstein wie das entsprechende Kaliumsalz erhalten werden. Auch aus Chromsäure und kohlensaurem Natrium lässt es sich gewinnen. Nach Johnson[7]) krystallisirt es wasserhaltig, bei Winterkälte (0° C.) aus einer mit kohlensaurem Natrium neutralisirten Lösung von zweifach chromsaurem Kalium. Kopp bereitete das Salz durch Glühen von 1 Thl. Chromoxyd und 2 Thln. salpetersaurem Natrium, Auflösen der Schmelze in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation.

Das neutrale Salz krystallisirt aus der alkalischen gelben Lösung bei niederer Temperatur in gelben durchsichtigen Krystallen, welche, wie das krystallisirte schwefelsaure Natrium, das Glaubersalz, 10 Mol. (52 Proc.)

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 4, 347. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1867, 130. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 157, 365. — [4]) Ann. min. [5] 15, 238. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 159, 36. — [6]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2, 1. Abth., 714. — [7]) J. pr. Chem. 62, 261.

Wasser enthalten und ganz die Form dieses Salzes besitzen. Sie schmecken herb metallisch, reagiren alkalisch, zerfliessen, nach Kopp[1]), schnell an der Luft, schmelzen schon durch die Wärme der Hand und werden in Weingeist durch Entziehen von Wasser undurchsichtig. Verdampft die Lösung oberhalb 30° C., so scheidet sich daraus wasserfreies Salz ab.

Das zweifach saure Salz, das dichromsaure Natrium, $Na_2Cr_2O_7$, schiesst in rothen dünnen Säulen aus der mit Salpetersäure oder Essigsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes an. Nach Siewert lässt es sich dagegen nur durch Auflösen des neutralen Salzes in viel überschüssiger Chromsäure und Verdunsten neben Schwefelsäure erhalten. Es bildet trikline Krystalle, welche 2 Mol. Wasser enthalten, dass sie zum Theil schon bei 30°, vollständig bei 110° verlieren. Sie sind nach Moser noch leichter in Wasser löslich als die des neutralen Salzes.

Ein chromsaures Natrium-Kalium, $3K_2CrO_4, Na_2CrO_4$, entsteht durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. dichromsauren Kaliums mit 1 Thl. kohlensaurem Natrium und kann aus der Lösung der Schmelze in Wasser in gelben, mit schwefelsaurem Kalium isomorphen Krystallen erhalten werden (H. Rose[2]). Nach v. Hauer[3]) bildet es sich auch beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von 3 Mol. chromsaurem Kalium und 1 Mol. chromsaurem Natrium in plattenförmigen Krystallen des hexagonalen oder rhombischen Systems.

Molybdänsaures Natrium. — Das neutrale Salz, Na_2MoO_4, kann durch Zusammenschmelzen von trocknem kohlensaurem Natrium und Molybdänsäure in dem erforderlichen Verhältnisse als weisse krystallinische Masse erhalten werden. Diese löst sich leicht und vollständig in Wasser, und die Lösung liefert nach dem Eindampfen kleine spitze Rhomboëder, der Formel $Na_2MoO_4 + 2H_2O$ entsprechend.

Nach Gentele[4]) erhält man das neutrale Salz mit 10 Mol. H_2O, beim Verdunsten einer Lösung von Molybdänsäure in wässerigem kohlensaurem Natrium zwischen 0 und 6° in langgestreckten Säulen vom Aussehen des Glaubersalzes. Delafontaine konnte das Salz nicht erhalten.

Das dimolybdänsaure Salz, $Na_2Mo_2O_7$, lässt sich ebenfalls durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natrium und Molybdänsäure in dem betreffenden Verhältnisse darstellen. Die geschmolzene und erstarrte Masse zerfällt beim Drücken in lauter nadelförmige Krystalle, die sehr schwer löslich sind in kaltem Wasser, auch nur langsam löslich in heissem Wasser. Die Lösung liefert bei starker Concentration nur schwierig Krystalle, welche nach Svanberg und Struve 1 Mol. Wasser enthalten, nach Weber wasserfrei sind.

Setzt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natrium tropfenweise Salpetersäure, so scheidet sich, wenn die Flüssigkeit sauer geworden ist, nach einiger Zeit trimolybdänsaures Natrium als voluminöser Niederschlag aus, der Formel $Na_2Mo_3O_{10} + 7H_2O$ entsprechend. — Man erhält dasselbe Salz durch Auflösen von Molybdänsäure in kochender Natronlauge bis zur Sättigung und Erkaltenlassen der Lösung (siehe das Kaliumsalz). Das Salz verliert beim Glühen das

[1]) Ann. Chem. Pharm. **42**, 99. — [2]) Pogg. Ann. **52**, 585. — [3]) J. pr. Chem. **83**, 359. — [4]) J. pr. Chem. **81**, 413.

Wasser und der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wasserstoffgas wirkt auf das Salz ähnlich wie auf das Kaliumsalz. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3·878, bei 100° 13·7 Thle. des Salzes. Lässt man die Lösung auf einer Glasplatte tropfenweise verdunsten, so wird nach Ullik ein Salz, $Na_3Mo_3O_{10} + 4H_2O$, als sprödes Gummi erhalten. Versetzt man die Lösung der Molybdänsäure in kohlensaurem Natrium nur so lange mit Salpetersäure, wie der entstehende Niederschlag des Trimolybdats sich wieder löst, so bilden sich beim Erkalten grosse Krystalle des Salzes $3Na_2O, 7MoO_3 + 22H_2O$ (Zenker). Tetramolybdänsaures Natrium, $Na_4Mo_8O_{26} + 11H_2O$, entsteht nach Ullik als durchsichtiges amorphes Gummi beim raschen Verdunsten einer Lösung von Molybdänsäure in siedendem, wässerigem kohlensaurem Natrium auf einer Glasplatte, dasselbe Salz mit 12 Mol. H_2O beim Versetzen der concentrirten Lösung des neutralen Salzes mit der berechneten Menge von Salzsäure. Ein saures Salz, $H_2Na_2Mo_8O_{26} + 16H_2O$, wird in derselben Weise unter Zusatz von mehr Salzsäure in halbzolllangen, glasglänzenden, monoklinen Krystallen erhalten, die in Wasser leicht löslich sind und unverändert beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisiren. Versetzt man eine Lösung des neutralen Salzes mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure und erhitzt zum Sieden, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung eines sauren octomolybdänsauren Salzes, $H_2Na_2Mo_{16}O_{50} + 8H_2O$, der bei Behandeln mit kohlensaurem Natrium in das neutrale Salz, $Na_4Mo_{16}O_{50} + 8H_2O$, übergeht. Auch die dekamolybdänsauren Salze, $Na_2Mo_{10}O_{31} + 12H_2O$ (aus neutralem Salze und der hinreichenden Menge von Salzsäure) und $+ 21H_2O$ (aus trimolybdänsaurem Salz oder kohlensaurem Natrium und löslicher Molybdänsäure) sind von Ullik erhalten worden.

Wolframsaures Natrium. — Das neutrale Salz wird wie das Kaliumsalz gewonnen. Es krystallisirt aus der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen, welche rhombische Tafeln sind und der Formel $Na_2WO_4 + 2H_2O$ entsprechen. Es ist luftbeständig, reagirt alkalisch, schmeckt salzigbitter und löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, nicht in Alkohol. Es kann leicht umkrystallisirt werden, da es durch Wasser nicht zersetzt wird. Bei dem Erhitzen wird es undurchsichtig und schmilzt vor dem Rothglühen (Anton, Riche).

Versetzt man die Lösung des neutralen Salzes mit Salzsäure, so scheidet sich nach Rammelsberg[1]) diwolframsaures Natrium, $Na_2W_2O_7 + 2H_2O$, als krystallinisches Pulver aus. Nach Margueritte existirt auch ein Salz, $Na_2W_2O_7 + 4^1/_2H_2O$. Trägt man in schmelzendes, neutrales wolframsaures Natrium Wolframsäure ein und löst die erkaltete krystallinische Schmelze in Wasser, so krystallisirt sogenanntes zweifach oder parawolframsaures Natrium in schönen, grossen, zuweilen klaren, zuweilen emailglänzenden Krystallen, nach Scheibler[2]) des monoklinen, nach Marignac[3]) des triklinen Systems. Nach Marignac hat das Salz die Zusammensetzung $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$, nach Scheibler $Na_6W_7O_{24} + 16H_2O$. Anthon gab demselben früher die Formel $Na_2W_2O_7 + 4H_2O$.

---

1) Pogg. Ann. **94**, 514. — 2) J. pr. Chem. **83**, 237. — 3) Ann. chim. phys. [3] **69**, 39.

Das Salz verliert bei 300° alles Wasser und löst sich in etwa 12 Thln. kaltem Wasser. Im Grossen wird das parawolframsaure Natrium durch Schmelzen von Wolframit mit calcinirter Soda, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Neutralisiren mit Salzsäure dargestellt. Man hat dasselbe in der Färberei als Ersatz der Zinnpräparate, zur Darstellung einer schwarzen Tinte (mit Hülfe von Campecheholz, v. Perger) vorgeschlagen, seine wichtigste Anwendung hat es aber zum Schutze von Geweben gefunden (Versmann und Oppenheim[1]). Es eignet sich dazu, ausser durch seinen billigen Preis, auch besonders dadurch, dass es beim Dämpfen der Gewebe unveränderlich ist, die Farben nicht angreift und die Stoffe nicht steif macht. Ausserhalb Englands wird es wenig angewandt, dort ist es auch als Flammenschutzmittel für Holz in Vorschlag gebracht.

Durch Umkrystallisiren des vorhergehenden Salzes in der Wärme (bei 80 bis 100°, Scheibler, 60 bis 80°, Marignac) entstehen monokline Krystalle des Salzes $Na_{10}W_{12}O_{41} + 25H_2O$ (oder nach Scheibler $Na_6W_7O_{24} + 14H_2O$), zuweilen auch trikline Krystalle, $Na_2W_{12}O_{41} + 21H_2O$. Aus einer mit kohlensaurem Natrium versetzten Lösung des porawolframsauren Natriums erhielt Marignac scharfe, kurzprismatische, trikline Krystalle von der Zusammensetzung $Na_6W_7O_{24} + 16H_2O$, welche beim Umkrystallisiren parawolframsaures Salz lieferten. Erhitzt man die Lösung des letzteren Salzes längere Zeit zum Kochen, so krystallisiren beim Erkalten gestreckte, prismatische Krystalle des Salzes $Na_6W_7O_{24} + 21H_2O$, zuweilen auch von $Na_4W_5O_{17} + 11H_2O$.

Erhitzt man das parawolframsaure Natrium zum Glühen, so schmilzt es; Wasser nimmt dann aus der Schmelze das alkalisch reagirende Salz $Na_4W_3O_{11} + 7H_2O$ auf und lässt das folgende Salz blätterig oder schuppig krystallinisch wasserfrei zurück.

Metawolframsaures Natrium, $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$. — Dies Salz entsteht beim Kochen von parawolframsaurem Natrium mit Wolframsäurehydrat, oder wenn man zu der Lösung des ersteren Salzes überschüssige concentrirte Essigsäure setzt und gut umrührt. Es scheidet sich dann eine concentrirte Lösung dieses Salzes als schweres Oel am Boden des Gefässes aus (Scheibler). Es bildet glänzende, farblose, wahrscheinlich reguläre Octaëder vom specifischen Gewichte 3·847 bei 13° und ist leicht in Wasser löslich.

Wolframsaures Wolframoxyd-Natrium. — Wöhler beobachtete dass saures wolframsaures Natrium, durch Auflösen von Wolframsäure in schmelzendem, neutralem Salze dargestellt, in einem Strome trocknen Wasserstoffgases zur Rothgluth erhitzt, eine kupferrothe, nach dem Erkalten goldgelbe Farbe annahm und dass beim Behandeln der Masse mit Wasser, um das unzersetzte, neutrale Salz zu entfernen, goldgelbe Blättchen und Würfel zurückblieben, welche die grösste Aehnlichkeit mit Gold hatten. Malaguti[2]) gab für dieselben die Formel $Na_2W_3O_9 = Na_2WO_4 + W_2O_5$. Wright fand später, dass sich die Verbindung noch leichter erhalten lässt, wenn man in schmelzendes, saures wolframsaures Natrium Stücke Zinn bringt. Die Bildung der Würfel beginnt von der Oberfläche des Zinns

---

[1]) Hofmann, Rep. by the Juries 1862; Ber. der Entw. der chem. Ind. 1873, 1, 753. — [2]) J. pr. Chem. 8, 179.

aus und verbreitet sich durch die ganze Masse. Zum guten Gelingen der Operation ist es nach Wright[1]) erforderlich, dass man keine höhere, als eben zum Schmelzen des Natriumsalzes ausreichende Hitze anwendet und dass man den Process nur kurze Zeit dauern lässt. Man operirt am besten in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe; schmilzt zuerst 3 Thle. kohlensaures Natrium und 7 Thle. Wolframsäure zusammen, trägt in das schmelzende Salz noch so viel Wolframsäure, als sich löst, und fügt dann das Zinn in einzelnen Stückchen hinzu. Man kann auch das zerriebene Salz mit ungefähr $^1/_{10}$ des Gewichtes Zinnfeilspänen mengen und das Gemenge erhitzen. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene, mit Krystallen erfüllte Masse wird abwechselnd mit concentrirter Kalilauge und Salzsäure digerirt, zuletzt wäscht man die Krystalle mit Wasser ab.

Nach den neuesten Untersuchungen von J. Philipp[2]) werden sowohl nach der Methode von Wöhler als der von Wright, je nach der Acidität des Natriumsalzes und der Dauer des Erhitzens u. s. w., Bronzen von verschiedener Farbe und Zusammensetzung erhalten. Nach der Methode von Wright resultiren vier Arten von Bronzen, welche sich durch goldgelbe, rothgelbe, purpurrothe und blaue Farbe unterscheiden. Unter sonst gleichen Bedingungen werden aus säureärmeren Gemischen die ersteren Bronzen, aus säurereicheren die letzteren erhalten, jedoch ist auch die Menge des Zinns und die Zeitdauer des Schmelzens von grossem Einflusse. Die gelben Bronzen lassen sich am leichtesten rein und in schönen, grossen Krystallen erhalten; sie bilden sich stets, wenn ein Gemisch von 2 Mol. normalen wolframsauren Natriums und 1 Mol. Wolframtrioxyd zum Schmelzen erhitzt das Zinn (am besten in Form von Stanniol; 30 g auf 60 bis 80 g des sauren Wolframiats) allmälig hinzugefügt und das Ganze längere Zeit (1 bis 2 Stunden) in ruhigem Fluss erhalten wird. Je nach den Umständen werden so gelbe oder rothgelbe Krystalle (Würfel von mehr als $^1/_2$ cm Kantenlänge) erhalten, deren Zusammensetzung zwischen $NaWO_3$ und $Na_2W_3O_9$ liegt[3]). Die gelben Bronzen entsprechen der Formel $Na_5W_6O_{18}$ (= $3\,NaWO_3 + Na_2W_3O_9$), die rothgelben $Na_4W_5O_{15}$ ($2\,NaWO_3 + Na_2W_3O_9$). Werden saurere Salze als die oben angegebenen, insbesondere Gemische, welche auf 2 Mol. Na_2O 5 oder 6 Mol. WO_3 enthalten, mit Zinn geschmolzen, so erhält man vorzugsweise eine prachtvoll purpurroth gefärbte Bronze, welche je nach der Menge des angewandten Zinns, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur mit gelber oder blauer Bronze gemischt ist. Fast rein wurden dieselben bei Anwendung von 12·6 Na_2CO_3, 68·9 WO_3 ($2\,Na_2O + 5\,WO_3$) und 20 Stanniol oder von 10·9 Na_2CO_3, 71·7 WO_3 ($2\,Na_2O + 6\,WO_3$) und 20 Stanniol und $^1/_4$- bis $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Gebläse zum möglichst ruhigen Flusse erhalten. Die Zusammensetzung entsprach der von Malaguti gegebenen Formel $Na_2W_3O_9$. Schmilzt man noch saurere Gemische, welche auf 1 Mol. Na_2O mehr als 3 Mol. WO_3 enthalten, mit Zinn kurze Zeit zusammen, so erhält man nach wiederholtem, abwechselndem Auskochen der Masse mit Salzsäure und verdünntem Natron (zuletzt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 79, 221. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 499. — [3]) Die früher von P. Schwebel und J. Philipp (Deutsch. chem. Ges. Ber. 12, 2234) gefundene Formel $NaWO_3$ (vergl. 2. Abth. dieses Buches, S. 1154, Anm.) erwies sich als nicht richtig. Die damals untersuchten Krystalle enthielten metallisches Wolfram.

zweckmässig mit kohlensaurem Natrium) grosse Massen einer schön blauen Verbindung in prismatischen Krystallen, welche jedoch in den meisten Fällen mit rothen und gelben Würfeln untermischt sind. Die Analyse einer von letzteren möglichst freien Substanz führte zu der Formel $Na_2W_5O_{15}$. Dieselbe Verbindung wurde früher von Scheibler durch Elektrolyse geschmolzenen parawolframsauren Natriums erhalten. Scheibler gab derselben die Formel $Na_2W_5O_{14}$. Auch durch Reduction mittelst Wasserstoffs, nach Wöhler's Methode, lassen sich sämmtliche der beschriebenen Bronzen erhalten, besonders leicht die gelben und rothen. Die erstere bildet sich durch kurzes Erhitzen von $Na_2W_2O_7$, von $Na_{10}W_{12}O_{41}$ oder $Na_2W_3O_{10}$ (durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit 2 Mol. WO_3 erhalten), die letztere bei längerem Erhitzen, besonders leicht bei Anwendung des Salzes $Na_2W_2O_7$. Auch durch Elektrolyse saurer Natriumwolframiate lassen sich alle diese Bronzen erhalten. Die blauen oder rothen Bronzen gehen durch Zusammenschmelzen mit normalem Natriumwolframat unter Luftabschluss in die gelben, die letzteren beim Zusammenschmelzen mit saurem Wolframiat in blaue Bronzen über. Die blaue Bronze wird vortheilhaft in dieser Weise dargestellt.

Die Wolframbronzen haben, wie schon gesagt, völligen Metallglanz. Das specifische Gewicht der von Wright dargestellten Krystalle war 6·617, das der von Scheibler erhaltenen 7·283 bei 17°. Sie leiten die Elektricität vollkommen; berührt man sie unter verdünnter Schwefelsäure mit Zink, so entwickeln sie Wasserstoffgas und in Kupferlösung verkupfern sie sich in Berührung mit Zink. Sie können bei Ausschluss der Luft geglüht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und werden weder von Salpetersäure, Schwefelsäure, Königswasser, noch von Alkalilösungen angegriffen. Bei Zutritt der Luft geglüht, laufen sie blau an, und Sauerstoffgas, Chlor und Schwefel zersetzen sie in höherer Temperatur. Auch Flusssäure löst sie auf. Sehr leicht werden alle beschriebenen Bronzen zersetzt, wenn man sie im fein gepulverten Zustande mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt; es scheidet sich metallisches Silber aus, während neutrales Natriumwolframiat in Lösung geht. Da die Menge des ausgeschiedenen Silbers ein Aequivalent ist für die Sauerstoffmenge, deren die Verbindung zur völligen Oxydation bedarf, so ist durch diese Reaction ein zur genauern Untersuchung der Zusammensetzung der Bronzen geeignetes Mittel gegeben (P. Schwebel und J. Philipp).

Uransaures Natrium, $Na_2UrO_7 + 6H_2O$. — Das Salz entspricht völlig dem Kaliumsalze und wird aus Lösungen von Uranylsalzen durch ungenügende Mengen von Natron als lichtgelber, durch überschüssige Mengen Natron als pomeranzengelber Niederschlag gefällt. Im krystallisirten Zustande ist es ganz wie das Kaliumsalz von Cl. Zimmermann[1]) erhalten. Die Darstellung im Grossen ist schon 2. Abth., S. 1184 beschrieben worden.

Vanadinigsaures Natrium, Natriumdihypovanadat, $Na_2V_4O_9 + 7H_2O$, ist schon 2. Abth., S. 1212 beschrieben worden.

Vanadinsaures Natrium. — Das metavanadinsaure Natrium, $NaVO_3$, erhält man nach Roscoe[2]) durch Einleiten von Kohlensäure

---

[1]) Ann. Chem. **213**, 285. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **8**, 107.

in eine Lösung von pyrovanadinsaurem Natrium, wobei zugleich kohlensaures Natrium entsteht, das bei Anwendung concentrirter Lösung sich ausscheidet, während das leicht lösliche metavanadinsaure Salz gelöst bleibt. Auch durch Zusatz von verdünnter Natronlauge zu divanadinsaurem Natrium bis zur Entfärbung der rothen Lösung lässt es sich erhalten. Es bildet kleine wasserfreie, strohgelbe, anscheinend monokline Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Lässt man die Lösung neben Schwefelsäure verdunsten, so erhält man kleine harte Prismen von der Zusammensetzung $NaVO_3 + 2H_2O$.

Das pyrovanadinsaure Natrium, $Na_4V_2O_7$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. Vanadinsäure mit 2 Mol. kohlensaurem Natrium und krystallisirt aus der wässerigen Lösung der Schmelze in grossen, 3 bis 4 cm langen, monoklinen, sechsseitigen Tafeln mit 18 Mol. H_2O. Durch Weingeist wird es aus der wässerigen Lösung in perlglänzenden Schuppen gefällt. Schmilzt man Vanadinsäure mit 3 Mol. oder mehr kohlensaurem Natrium, so entsteht orthovanadinsaures Natrium, Na_3VO_4, das aus der wässerigen Lösung durch viel Weingeist in farblosen Nadeln mit 16 Mol. H_2O abgeschieden wird [1]). Nach Carnelley [2]) entsteht durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. kohlensaurem Natrium mit 2 Mol. Vanadinpentoxyd ein dem tethraphosphorsauren Natrium entsprechendes Salz, $Na_6V_4O_{13}$.

Divanadinsaures Natrium, $Na_2V_4O_{11} + 9H_2O$, und trivanadinsaures Natrium, $Na_2V_6O_{16} + 9H_2O$, werden wie die entsprechenden Kaliumsalze erhalten.

Tantalsaures Natrium. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Tantalsäure mit 2 Thln. Natriumhydroxyd entsteht, wie schon 2. Abth., S. 1238 angegeben, ein Salz, $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$. Man entzieht der Schmelze durch kaltes Wasser das überschüssige Natron und löst den Rückstand in heissem Wasser. Beim Erkalten der eingedampften Lösung krystallisirt das Salz in hexagonalen Täfelchen, mit zugeschärften Rändern (Marignac [3]). Glüht man das Salz für sich oder mit kohlensaurem Ammoniak und behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, so hinterbleibt das normale Salz, $NaTaO_3$, welches auch durch Schmelzen von Tantalsäure mit kohlensaurem Natrium erhalten wird.

Niobsaures Natrium. — Das normale Salz, $NaNbO_3$, wird durch Zusammenschmelzen von Niobsäure und kohlensaurem Natrium erhalten. Der Schmelze wird mit kaltem Wasser das überschüssige Natriumcarbonat entzogen und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Nach sehr langem Stehen scheidet sich das Salz in undeutlichen Krystallen mit etwa $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser aus $(2NaNbO_3 + 7H_2O)$.

Schmilzt man Niobsäure mit Natronhydrat und zieht das Natron mit wenig Wasser aus, so löst sich der Rückstand fast völlig in warmem Wasser. Die Lösung gibt beim Erkalten (oder auf Zusatz von Natronlauge) einen krystallinischen Niederschlag, der nach Rose auf 8 Mol. Na_2O 7 Mol. Nb_2O_5, nach Blomstrand auf $6Na_2O$, $5Nb_2O_5$ enthält.

---

[1]) Vergl. Rammelsberg, Naturw. Mitth. Akad. Wissensch. Berlin 1883, 18. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 166, 155. — [3]) Ann. chim. phys. [4] 9, 265.

Behandelt man die Schmelze direct mit siedendem Wasser, so hinterbleibt nach Santesson ein Rückstand von der Zusammensetzung $2\,Na_2O, 3\,Nb_2O_5 + 9\,H_2O$. Ein niobsaures Natrium-Kalium entsteht nach Marignac durch Zusatz von natronhaltiger Kalilauge zu der Lösung eines niobsauren Kaliumsalzes als weisser, pulveriger Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,K_2O, Na_2O, 3\,Nb_2O_5 + 9\,H_2O$.

Natrium und Schwefel.

Nach Allem, was wir von den Verbindungen des Natriums mit Schwefel wissen, gibt es für jede Verbindung des Kaliums mit Schwefel eine entsprechende Natriumverbindung, gibt es also ein Mononatriumsulfid, Na_2S (oder Sulfuret), ein Bisulfid, Na_2S_2, Trisulfid, Na_2S_3, Tetrasulfid, Na_2S_4, und Pentasulfid, Na_2S_5, welche sämmtlich auf ähnliche Weise zu erhalten sind, wie die Kaliumverbindungen und diesen im Allgemeinen völlig gleichen. Was daher S. 240 u. ff. über die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel gesagt ist, gilt wesentlich auch hier, eine specielle Wiederholung erscheint unnöthig, nur die folgenden Angaben und Bemerkungen mögen eine Stelle finden.

Die Zersetzung des schwefelsauren Natriums durch Kohle beim Glühen (S. 241) erfolgt leichter als die des schwefelsauren Kaliums, und es tritt dabei nur Kohlensäure, nicht Kohlenoxyd, auf ($Na_2SO_4 + C_2 = Na_2S + 2\,CO_2$). Das entstandene Sulfuret schmilzt, zieht sich an den Wänden des Tiegels in die Höhe, zerstört diese und verdampft (Unger).

Zur Darstellung des Einfach-Schwefelnatriums für technische Zwecke glüht man 25 Thle. Natriumsulfat, 75 Thle. Baryumsulfat, 10 Thle. Holzkohle und 15 Thle. gesiebte Steinkohle, bis eine Probe an Wasser Baryt abgibt. Die zusammengesinterte Masse lässt man dann in Blechkästen erkalten, laugt mit kochendem Wasser aus und fällt durch Natriumsulfat gelöstes Schwefelbaryum. Das schwefelsaure Baryum, das immer wieder gewonnen wird, dient dazu, das Schmelzen der Masse zu verhüten und die Masse porös zu erhalten (F. Jean[1]).

Wird eine Lösung des Sulfurets in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre eingedampft, so erhält man grosse wasserhaltige, tetragonale Krystalle von der Zusammensetzung $Na_2S + 9\,aq$.

Die Lösung des Sulfurets, farblos, wenn sie frei ist von Polysulfiden, von Mehrfach-Schwefelnatrium, löst Schwefel auf und färbt sich hierbei gelb bis gelbbraun, indem, je nach der Menge des Schwefels, Bisulfuret bis Pentasulfuret entstehen. Bringt man Natrium in geschmolzenen Schwefel, so scheidet sich unter lebhafter Flammenerscheinung Natriumpentasulfid im festen Zustande aus, welches bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmilzt, indem Natriumtetrasulfid, Na_2S_4, entsteht[2]).

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 12, 493. — [2]) H. C. Jones, Chem. Soc. J. 37, 461.

Durch Einwirkung der Luft verwandeln sich die Sulfurete in ihren Lösungen in Unterschwefligsäuresalz, entweder ohne Weiteres (Na_2S_2) oder indem gleichzeitig Natron sich bildet (Na_2S) oder Schwefel ausgeschieden wird (Na_2S_3; Na_2S_4; Na_2S_5).

Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, zersetzen die Lösungen der Sulfurete; es entstehen ein Salz der angewendeten Säure und Schwefelwasserstoff, welcher entweicht, und aus den Polysulfiden scheiden sich resp. 1, 2, 3, 4 Aeq. Schwefel als *Sulfur praecipitatum* ab.

Eine Lösung von Natriumsulfhydrat ($NaSH$) wird erhalten, wenn man durch Natronlauge so lange Schwefelwasserstoff leitet, als davon aufgenommen wird. Vermischt man die Lösung mit soviel Natronlauge, als man zur Bereitung derselben angewandt hat, so soll in derselben Sulfuret (Na_2S) enthalten sein (S. 241).

Wird kohlensaures Natrium mit Schwefel geschmolzen, so entsteht, unter Entweichen von Kohlensäure, die Natriumschwefelleber, eine leberbraune, zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse, welche Natriumpolysulfid und unterschwefligsaures Natrium enthält (S. 245). Auch durch Kochen von Natronlauge mit Schwefel erhält man eine Lösung von Schwefelleber.

Natrium und Selen.

Selennatrium. — Natrium und Selen vereinigen sich beim Erhitzen unter starker Feuererscheinung zu farblosem Selennatrium. Leitet man in concentrirte Natronlauge Selenwasserstoffgas, so erstarrt sie zu einem Krystallbrei von Selennatrium, Na_2Se. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung verstopft sich das Gasleitungsrohr schon nach einigen Minuten Erhitzt man die erstarrte Flüssigkeit, während man Wasserstoffgas durch das Gefäss leitet, so löst sich das Selennatrium und beim Erkalten scheiden sich dann lange, breite, farblose Krystalle aus. An der Luft färbt sich das Selennatrium sogleich roth durch Ausscheidung von Selen und zwar unter Wärmeentwickelung (Uelsmann[1]). Erhitzt man selenigsaures Natrium mit Kohle, so entsteht nicht Einfach-, sondern Zweifach-Selennatrium (Jackson[2]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **116**, 127. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 1277.

Natrium und Stickstoff.

Natriumamid. — Formel NaH_2N. Diese bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Natrium in höherer Temperatur entstehende, von Gay-Lussac und Thénard zuerst erhaltene Verbindung gleicht im Wesentlichen der entsprechenden Kaliumverbindung. Beilstein und Geuther[1]) operirten zur Darstellung der Verbindung auf folgende Weise. Sie verdrängten aus mehreren, etwa 30 g fassenden, mittelst durchbohrter Korke, Zu- und Ableitungsröhren mit einander verbundener Kochfläschchen, welche auf einem Sandbade standen, die atmosphärische Luft durch trockenes Wasserstoffgas, brachten dann in jedes Fläschchen etwa 2 g Natrium, ersetzten den Wasserstoffstrom durch einen Strom völlig ausgetrockneten Ammoniakgases und erhitzten das Sandbad ziemlich stark. Sobald das Metall schmolz, begann sich die Verbindung in der Gestalt von grünlichblauen Tropfen zu bilden und nach 6 bis 7 Stunden war die Bildung in allen Fläschchen beendet. Beim Erkalten erstarrte das Product strahlig krystallinisch, die blaue Farbe ging in die braune, nach völligem Erkalten in eine helle, olivengrüne oder fleischrothe über. Die Fläschchen wurden beim Erkalten rissig, aber das Präparat liess sich in ihnen, bei gutem Verschlusse, lange Zeit unverändert aufbewahren. Dieses Verfahren diente Baumert und Landolt als Anhaltepunkt bei der Darstellung des Kaliumamids und es ist möglich, dass man so operiren kann, wie es S. 249 beschrieben ist.

Das chemische Verhalten des Natriumamids ist im Allgemeinen das des Kaliumamids. Von Beilstein und Geuther sind Versuche über die Einwirkung verschiedener Stoffe auf dasselbe angestellt worden. In einem Strome Kohlenoxydgas verwandelt sich dasselbe bei mässiger Wärme in Cyannatrium unter gleichzeitiger Bildung von Wasser:



$$NaH_2N + CO = NaCN + H_2O.$$

Als secundäre Zersetzungsproducte entstehen Ammoniak und Natron. Beim Erhitzen mit Kohlenstoff in Form von Lampenruss entsteht ebenfalls Cyannatrium[2]):



$$NaH_2N + C = NaCN + H_2.$$

Im Schwefelkohlenstoffdampfe mässig erhitzt, entstehen unter Erglühen Rhodannatrium und Schwefelwasserstoff:



$$NaH_2N + CS_2 = NaSCN + H_2S.$$

Secundär treten Ammoniak und Schwefelnatrium auf. Bei der Einwirkung von Kohlensäuregas auf Natriumamid werden Natron, Wasser und eine Verbindung CH_2N_2 gebildet, die also isomer mit Cyanamid, $CN.NH_2$, ist und sich wie eine zweibasische Säure verhält:



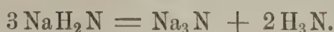
$$2NaH_2N + CO_2 = 2NaOH + CH_2N_2.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **108**, 88. — [2]) Drechsel, J. pr. Chem. [2] **21**, 77.

In trocknem Salzsäuregase verwandelt sich das Amid in Chlornatrium, indem gleichzeitig Salmiak entsteht. — In starker Glühhitze soll das Natriumamid unter Entwickelung von Ammoniak in Stickstoffnatrium, Na_3N, übergehen:

$$3\,NaH_2N = Na_3N + 2\,H_3N.$$



Natrium und Phosphor.

Phosphornatrium. — Diese Verbindung gleicht im Allgemeinen dem Phosphorkalium und wird wie dies dargestellt. Der bequemste Weg zur Bereitung ist der von Vigier angegebene, welcher es als ein schwarzes Pulver liefert.

Zur quantitativen Bestimmung des Natriums.

Natrium und Natron werden in den Natrium- und Natronverbindungen auf dieselbe Weise quantitativ bestimmt, wie Kalium und Kali in den analogen Verbindungen, nur die Bestimmung durch Platinchlorid fällt weg, da Natrium-Platinchlorid löslich ist (S. 252). Die Löslichkeit der letzteren Verbindung gibt ein Mittel ab, das Natrium von dem Kalium zu scheiden, wenn Verbindungen der beiden Metalle vorliegen. Man arbeitet so, dass ein Gemenge der Chloride der beiden Metalle erhalten wird, bestimmt dessen Gewicht, fällt aus der Lösung desselben durch Platinchlorid das Chlorkalium als Kalium-Platinchlorid und berechnet daraus die Menge des Chlorkaliums (100 Kalium-Platinchlorid = 30·5 Chlorkalium). Der Unterschied zwischen dem Gewichte des Chlorkaliums und dem Gewichte der gemengten Chloride ist Chlornatrium. Die Menge des bei der Fällung des Chlorkaliums anzuwendenden Platinchlorids richtet sich nach dem Betrage des in dem Gemenge der Chloride vorhandenen Chlornatriums; man muss so viel davon nehmen, dass alles Chlornatrium, nach der Fällung des Chlorkaliums, vollständig als Natrium-Platinchlorid in der Füssigkeit sich findet, da Chlornatrium in absolutem Alkohol nicht löslich ist und daher das Gewicht des Kalium-Platinchlorids vermehren würde. Die von dem Kalium-Platinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit muss (von überschüssigem Platinchlorid) intensiv gelb gefärbt sein.

Wenn man letztere in einer Schale verdampft und den Rückstand im Wasserstoffstrome oder unter Zusatz von Oxalsäure glüht, so entsteht unter Bildung von metallischem Platin Chlornatrium, das dem Rückstande mit heissem Wasser entzogen wird. Auch indem man die alkoholische Flüssigkeit in einem geräumigen, enghalsigen Kolben eintrocknet, um den Weingeist und Aether zu verjagen, den Rückstand in möglichst wenig Wasser löst, den Kolben mit Wasserstoffgas füllt und ihn verstopft eine

halbe oder ganze Stunde stehen lässt, wird aus dem Natrium-Platinchlorid das Platin metallisch abgeschieden. Die vollständige Ausscheidung gibt sich an der Farblosigkeit der Flüssigkeit zu erkennen; sie wird eventuell durch wiederholtes Füllen des Kolbens mit Wasserstoffgas bewerkstelligt. Die von dem Platin abfiltrirte Flüssigkeit gibt verdampft das Chlornatrium (Laspeyres[1]). Auch kann man nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers die wässerige Lösung mit feiner, reiner Eisenfeile digeriren, um das Platin auszufällen. Es wird dann filtrirt, das Eisenchlorür mit Chlorwasser in Chlorid übergeführt, mit Ammoniak und Eisen als Hydroxyd gefällt, eingedampft und geglüht, um das Chlorammonium zu vertreiben.

Weit bequemer lässt sich in einem Gemische der beiden Chloride die Menge des Kaliums und Natriums durch die sogenannte indirecte Analyse finden, dass heisst, aus der Menge Chlor berechnen, welche in dem Gemische enthalten ist. Man bestimmt die Menge des Chlors durch Ausfällung desselben mittelst Silbernitrats und Wägen des Chlorsilbers oder durch Titriren der Lösung einer gewogenen Menge des Gemisches, eventuell des ganzen gewogenen Gemisches, mittelst Silberlösung. Die Formeln für die Berechnung sind dann ($Cl = 35{\cdot}46$):

$$\text{Kalium} = \frac{[(S - A) . 1{\cdot}54] - A}{0{\cdot}63};$$

$$\text{Natrium} = \frac{A - [(S - A) . 0{\cdot}91]}{0{\cdot}63}$$

In dieser Formel ist:

S = Gewicht des Gemisches der Chloride;
A = gefundene Menge Chlor;

$$1{\cdot}54 = \frac{Cl}{Na};$$

$$0{\cdot}91 = \frac{Cl}{K};$$

$$0{\cdot}63 = \frac{Cl}{Na} - \frac{Cl}{K}.$$

Bei einem Versuche wog das Gemenge der beiden Chloride 0·446 g. Die Menge des Chlors wurde gefunden zu 0·2553 g.

Danach ist in der ersten der obigen Formeln S = 0·446, A = 0.2553 und es berechnet sich die Menge des Kaliums zu 0·0609 g. Die Menge des Natriums berechnet sich zu 0·1298 g.

0·0609 g Kalium entsprechen 0·1161 g Chlorkalium; 0·1298 g Natrium entsprechen 0·3290 g Chlornatrium. Die gefundene Summe beider Chloride beträgt also 0·4451 g.

Auf gleiche Weise können begreiflich in einem Gemenge von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Natrium die Mengen der beiden Alkalien berechnet werden, nachdem man den Schwefelsäuregehalt des Gemenges ermittelt hat. Uebrigens gibt die indirecte Analyse nur dann Resultate, welche Vertrauen verdienen, wenn die Menge des einen oder anderen Metalls nicht sehr überwiegt.

---

[1]) J. pr. Chem. 94, 193.

Lithium.

Literatur: Arfvedson, Schw. J. **22**, 93; **34**, 214; Ann. chim. phys. **10**, 82. — Vauquelin, Ann. chim. phys. **7**, 284; Schw. J. **21**, 397. — C. G. Gmelin, Gilb. Ann. **62**, 399; **64**, 371; Schw. J. **30**, 173. — Kralowansky, Schw. J. **54**, 230 und 346. — R. Hermann, Pogg. Ann. **15**, 480. — R. Bunsen und Matthiessen, Ann. Chem. Pharm. **94**, 107. — Rammelsberg, Pogg. Ann. **66**, 79; **128**, 311. — L. Troost, Ann. chim. phys. [3] **51**, 103; Compt. rend. **54**, 366; Ann. Chem. Pharm. **123**, 384.

Zeichen Li. — Atomgewicht = 7·022 (O = 16) oder 7 (H = 1).

Das Lithium ist das Metall des Alkalis Lithion, welches von Arfvedson im Jahre 1817 im Petalit entdeckt und dann auch in einigen anderen Mineralien gefunden wurde. Das Alkali erhielt seinen Namen von λίϑειος, steinern, weil Arfvedson und Berzelius glaubten, es gehöre ausschliesslich dem Mineralreiche an, werde von den Pflanzen nicht aufgenommen, da sie es vergeblich in den Pflanzenaschen, als Begleiter von Kali und Natron, suchten.

Ebenso wenig wie die Metalle Kalium und Natrium, und deren Oxyde Kali und Natron, können Lithium und sein Oxyd, Lithion, in der Natur im freien Zustande sich finden und aus gleichen Ursachen; das Metall wird durch Luft und Feuchtigkeit oxydirt, und das lösliche Oxyd ist eine starke Base.

Das Vorkommen von Lithiumverbindungen in der Natur ist ein sehr spärliches; hat man auch in neuerer Zeit mit Hülfe der Spectralanalyse nachgewiesen, dass Verbindungen des Metalls weit verbreiteter sind, als man glaubte, so finden sie sich doch nur in einigen wenigen Mineralien in bedeutenderer Menge. In allen diesen Mineralien, den sogenannten Lithiummineralien, ist das Lithium von anderen Alkalimetallen begleitet, und zwar nicht allein von Kalium und Natrium, sondern auch von Rubidium und Caesium. Es gehören dazu: der Petalit und Spodumen, welche Silicate von Thonerde und Alkalien sind; der Gehalt an Lithion beträgt in dem ersteren ungefähr 3 Proc., in dem letzteren bis an 6 Proc. Es gehören ferner dazu manche Glimmer, welche man deshalb Lithionglimmer nennt. Eine Art dieser Glimmer führt den Namen Lepidolith und besteht wesentlich aus Thonerdesilicat und Fluoriden der Alkalimetalle; der Gehalt an Lithium entspricht etwa 3 Proc. Lithion. Ein bedeutendes Lager von Lepidolith kommt zwischen Granit und Gneiss im Berge Hradisko bei Rozena in Mähren vor [1]). Ein interessantes, aber seltenes Lithionmineral ist endlich der Triphylin, der wesentlich

[1]) J. pr. Chem. **68**, 310.

aus phosphorsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul und phosphorsaurem Alkali besteht, sein Gehalt an Lithion kann bis 7 Proc. betragen.

Sehr verbreitet, aber fast immer nur in sehr geringer Menge, finden sich Lithiumverbindungen in Mineralwässern, so in den Wässern von Karlsbad, Baden-Baden, Kissingen, Kreuznach u. s. w.; die Murquelle von Baden-Baden enthält nach Bunsen 295·2 mg Chlorlithium im Liter und eine heisse Quelle in der Nähe von Redruthe (Cornwall) soll im Liter 372 mg Chlorlithium enthalten, in 24 Stunden ungefähr 300 kg des Salzes zu Tage fördern [1]). Auch in Pflanzenaschen und Pottaschen, in der Asche von Blut und Milch, sowie in einigen Meteoriten ist das Lithium nachgewiesen worden [2]).

Bezüglich des Vorkommens in den Pflanzen sind von W. O. Focke [3]) interessante Mittheilungen veröffentlicht. Das Lithium fand sich fast regelmässig in den europäischen Thalictrumarten, in vielen Arten der Gattungen Carduus, Cirsium, Salvia, in Samolus Valerandi, und zwar in dieser um so reichlicher, je üppiger die Pflanze, nur spurenweise in verkümmerten Exemplaren. Lithionhaltige Salvien und Thalictren fanden sich von einem lithionfreien Convolvulus umrankt. Auch im Tabak, besonders im Pfälzer, findet sich Lithium, ebenso im Zuckerrohr, Cacao, Caffee, Thee, in der Rübe und in den Reben. Nach Bunsen concentrirt es sich in den bei der Weinsäurefabrikation erhaltenen Mutterlaugen so sehr, dass man es daraus in erheblichen Mengen gewinnen kann.

Nach Lucanus vermögen die Lithiumsalze bei der Vegetation des Klees und Hafers die Kaliumsalze nicht zu ersetzen und wirken auf andere Pflanzen, wie Buchweizen und Sommerroggen, auch bei Anwesenheit von Kaliumsalzen schädlich [4]).

Verarbeitung der lithiumhaltigen Mineralien.

Zur Darstellung eines reinen Lithiumpräparats aus den Lithiummineralien wird im Allgemeinen auf folgende Weise operirt. Man zersetzt das Mineral durch Säuren oder schliesst es durch Glühen mit Kalk auf. Aus der resultirenden Lösung oder dem Auszuge aus der aufgeschlossenen Masse entfernt man die Metalle, welche neben den Alkalimetallen vorhanden sind, überhaupt Alles, was entfernt werden muss, um eine Lösung zu erhalten, worin sich nur Salze der Alkalimetalle befinden. Die nun folgende Scheidung des Lithiums von den übrigen Alkalimetallen gründet sich auf die geringere Löslichkeit des kohlensauren Lithiums in Wasser, gegenüber der Löslichkeit der anderen kohlensauren Alkalien. Man kann nämlich aus der concentrirten Lösung eines leicht löslichen Lithiumsalzes, z. B. des Chlorlithiums, durch die Kohlensäuresalze von Kali, Natron, auch von Ammoniak, kohlensaures Lithium fällen und aus einem Gemenge von kohlensauren Alkalien durch Behandeln desselben mit geringen Mengen Wassers in der Kälte, kohlensaures Kalium, Natrium u. s. w. lösen, so dass kohlensaures Lithium zurückbleibt. Um aber das letztere Salz, welches

[1]) Pogg. Ann. **123**, 659. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **120**, 253. Ueber Vorkommen auch ebend. **128**, 355. — [3]) Naturforscher 1872, 307. — [4]) Landwirthsch. Versuchsstation **7**, 363; **8**, 128. Vergl. daselbst **13**, 321 (Nobbe, Schröder und Erdmann).

den Ausgangspunkt zu den anderen Salzen bildet, rein zu erhalten, muss es wiederholt in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammonium gefällt und gepresst werden. Für die gleichzeitige Gewinnung des Rubidiums und Caesiums (auch Thalliums) aus den Lithiummineralien mag schon hier bemerkt werden, dass die Chloride dieser Metalle, wie Chlorkalium, mit Platinchlorid schwerlösliche, fällbare Doppelsalze bilden, Chlorlithium aber, wie Chlornatrium, damit ein leichtlösliches, nicht fällbares Doppelsalz gibt. Zur vorläufigen Trennung des Chlorlithiums von Chlornatrium kann die Leichtlöslichkeit des ersteren in starkem Weingeist und in einem Gemische aus Weingeist und Aether benutzt werden.

Da der Lepidolith das verhältnissmässig häufigste Lithiummineral ist, so dient er vorzugsweise zur Darstellung von Lithiumpräparaten. Nach der Analyse von Cooper enthält der Lepidolith von Rozena[1]) in Mähren:

Kieselsäure	50·32
Thonerde	28·54
Eisenoxyd	0·73
Kalk	1·01
Magnesia	0·51
Rubidion	0·24
Caesion	Spur
Lithion	0·70
Fluorlithium	0·99
Fluornatrium	1·77
Fluorkalium	12·06
Wasser	3·12

Zur Verarbeitung des Minerals sind zahlreiche Vorschriften gegeben. Man kann auf folgende Weise operiren. Das gepulverte und geschlämmte Mineral wird mit dem doppelten Gewichte Kalk, den man mit Wasser gelöscht hat, innig gemengt und stark geglüht, bei grossen Mengen im Flammenofen, oder Töpferofen. Die durchgeglühte Masse, in welcher nun die Kieselsäure an Kalk gebunden ist, wird gepulvert, mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefelsäure vermischt und dann mit Wasser, unter Ersetzung des verdampfenden, längere Zeit gekocht. Dann lässt man absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit, welche die Alkalien, Kalk und Thonerde enthält, dampft sie zur Trockne und zieht den Rückstand mit Wasser aus. In Lösung gehen die Alkalien und die Thonerde als Schwefelsäuresalze neben geringen Mengen Gyps, während die grösste Menge von letzterem ungelöst zurückbleibt. Aus der Lösung entfernt man die Thonerde durch Digestion mit kohlensaurem Calcium, aus dem Filtrate den Kalk durch oxalsaures Ammonium. Dampft man dann die Flüssigkeit ein und glüht den Rückstand, so verflüchtigen oder zersetzen sich die Ammoniumsalze, und es bleiben Schwefelsäuresalze der übrigen Alkalien zurück. Mit diesem Gemenge operirt man nun wie folgt. Man fügt zu der Lösung desselben essigsaures Baryum; es fällt schwefelsaures Baryum nieder, die Alkalien bleiben als Essigsäuresalze in Lösung, neben dem Ueberschusse des Fällungsmittels. Das Filtrat vom Barytniederschlage wird zur Trockne verdampft und der Rückstand im Silbertiegel

[1]) Uebliche Schreibart; im J. pr. Chem. 68, 310, findet sich Rozna.

(auch in kupfernen Tiegeln) geglüht, wodurch die Essigsäuresalze in Kohlensäuresalze übergeführt werden. Die geglühte Masse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, kohlensaures Baryum bleibt ungelöst, die kohlensauren Alkalien gehen in Lösung. Dampft man die Lösung dann ein, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration kohlensaures Lithium aus, welches durch Abwaschen mit kaltem Wasser gereinigt werden kann. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser noch etwas Lithiumsalz erhalten; es bleibt ungelöst zurück. — Andere Lithionglimmer, Petalit und Spodumen können auf gleiche Weise verarbeitet werden.

v. Hauer[1]) empfiehlt folgendes Verfahren. Man mengt den fein gepulverten Lepidolith mit seinem halben Gewichte Gyps, glüht das Gemenge zwei Stunden lang, laugt die gesinterte Masse nach dem Erkalten wiederholt mit heissem Wasser aus und trennt die Lösung durch Decantiren. Sie enthält Schwefelsäuresalze der Alkalien und schwefelsaures Manganoxydul neben ein wenig schwefelsaurer Thonerde, und so viel Gyps, als dessen Löslichkeit entspricht. Die Lösung wird durch Verdampfen auf ein kleineres Volumen gebracht; es krystallisiren aus derselben Gyps und schwefelsaures Kalium. Aus der von diesen getrennten Flüssigkeit entfernt man Mangan, Thonerde und Kalk durch Ammoniak, Schwefelammonium und oxalsaures Ammonium und fällt endlich aus dem (wenn nöthig eingedampften) Filtrate in der Wärme durch kohlensaures Ammonium kohlensaures Lithium, das dann, wie oben angegeben, durch wiederholtes Lösen und Fällen zu reinigen ist.

Nach Joss genügt zum Aufschliessen des Lepidoliths (auch Spodumens und Petalits) längere Digestion des geschlämmten Minerals mit concentrirter Schwefelsäure in steinzeugenen Gefässen. Nach Verjagung der freien Schwefelsäure zieht man die Masse mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand. Die zurückbleibenden schwefelsauren Alkalien werden hierauf, wie oben angegeben, weiter behandelt.

Müller[2]), zuerst wohl, benutzte für die Verarbeitung des Lepidoliths die bekannte Thatsache, dass manche Silicate nach dem Schmelzen ungleich leichter durch Säuren zersetzt werden. Er rührte das zu einer glasigen Masse geschmolzene Mineral, fein gepulvert, mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei an und erhitzte diesen in Thontiegeln, bis die überschüssige Schwefelsäure entfernt war. Die durch Auslaugen erhaltene Lösung wurde durch Kochen mit Kalkmilch von Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd und Magnesia befreit und das Filtrat zur Krystallisation verdampft, um Gyps und schwefelsaures Kalium möglichst zu entfernen. Die bleibende Lösung verkochte er dann, nach Zusatz von kohlensaurem Natrium, bis fast zur Krystallhaut, behufs der Ausscheidung von kohlensaurem Lithium.

Schrötter[3]) hat gefunden, dass der Lepidolith, nach dem Schmelzen, von concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt wird. Man bedarf auf 1 Thl. Lepidolith etwa 2 Thle. Salzsäure von 1·2 specifischem Ge-

---

[1]) J. pr. Chem. 68, 310. — [2]) Dingl. pol. J. 138, 303. — [3]) J. pr. Chem. 93, 275; enthält die Kritik der verschiedenen Methoden der Verarbeitung des Lepidoliths.

wichte. Das Mineral schmilzt bei Rothglühhitze unter beträchtlichem Schäumen; man muss daher die Masse im Tiegel öfters umrühren. Die Schmelze wird mit eisernem Löffel ausgeschöpft und in Wasser rasch abgekühlt; der Tiegel kann dann sogleich von Neuem beschickt werden. Die milchweisse oder glasige Masse wird gepulvert und geschlämmt und der breiartigen Masse die Hälfte der erforderlichen Säure nach und nach zugesetzt. Man hat darauf zu sehen, dass der Brei dünn genug ist, weil die Masse sonst völlig erstarrt, was nicht geschehen darf. Nach 24 Stunden wird die Masse, unter fortwährendem Rühren, bis nahe zum Kochen erhitzt und dann der Rest der Salzsäure zugefügt. Nachdem diese mehrere Stunden gewirkt hat, ist der grösste Theil der Kieselsäure abgeschieden und zwar mehr pulvrig als gelatinös. Eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit muss so sauer sein, dass in derselben einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natrium keinen bleibenden Niederschlag hervorbringen. Man setzt nun zu der heissen Masse Salpetersäure, um das Eisenchlorür vollständig in Chlorid zu verwandeln, trennt die Lösung von der Kieselsäure und fällt aus derselben kochend durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natrium, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Manganoxydul u. s. w. Das alkalische Filtrat, welches fast nur Chloride der Alkalimetalle enthält, wird verdampft, sich ausscheidende kleine Mengen von kohlensaurem Manganoxydul, Magnesia u. s. w. werden durch Filtriren getrennt und nunmehr wird aus dem Filtrate durch Zugeben von kohlensaurem Natrium und weiteres Verdampfen kohlensaures Lithium gefällt. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit kann dann auf Rubidium verarbeitet werden. Andere Lithionglimmer sind auf gleiche Weise zu verarbeiten.

Ausser den vorstehend beschriebenen Methoden der Gewinnung des Lithiums aus dem Lepidolith sind noch viele andere in Vorschlag gebracht [1]); sie haben keinen Vorzug und es dürfte für das Arbeiten im Laboratorium die Methode von Schrötter am meisten zu empfehlen sein.

Nach F. Filsinger [2]) eignet sich zur fabrikmässigen Darstellung am besten die Methode von Joss. In der Schering'schen Fabrik in Berlin verfährt man folgendermaassen. Der fein gemahlene und gesiebte Lepidolith wird in einem warm gelegenen Bassin von Mauerwerk mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und so lange unter gelegentlichem Umrühren digerirt, bis die Masse in Klumpen verwandelt ist; dieselbe wird in einem Flammofen calcinirt und noch warm mit Wasser völlig ausgelaugt. Die Lauge wird vor dem Eindampfen mit so viel Kaliumsulfat versetzt, als genügt, Alaun zu bilden, das beim Sieden sich bildende Alaunmehl entfernt und der geringe Rest von Thonerde schliesslich durch Kalkmilch niedergeschlagen. Man vereinigt darauf alle

---

[1]) Mallet, Ann. Chem. Pharm. **101**, 389; J. pr. Chem. **70**, 268. — Troost, Jahresbericht 1856, 328, empfiehlt zum Aufschliessen ein Gemenge von kohlensaurem Baryum und schwefelsaurem Baryum. — Lunglmayr, Dingl. pol. J. **171**, 293. — Allen, J. pr. Chem. **87**, 480. — C. Reichardt, Dingl. pol. J. **172**, 447. — L. Smith, Ann. Chem. Pharm. **159**, 82. — Stolba, Dingl. pol. J. **198**, 225. — Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. [2] **17**, 551. — [2]) Arch. Pharm. [3] **8**, 198; Dingl. pol. J. **219**, 183; **222**, 271 u. 385; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 983; enthält eine ausführliche Kritik aller Gewinnungsmethoden des Lithiums.

Laugen, verwandelt durch Fällen mit Chlorbaryum die Salze in Chlormetalle, dampft zur Trockne ein und zieht das Chlorlithium und Chlorcalcium mit absolutem Alkohol aus. Nach Entfernung des Alkohols wird der Kalk durch oxalsaures Ammonium, ein etwaiger Metallgehalt durch Schwefelammonium ausgefällt und das nun völlig reine Chlorlithium in einem grossen silbernen Kessel concentrirt. Durch Fällung mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium erhält man daraus schneeweisses kohlensaures Lithium, das durch Auswaschen mit 60procentigem Alkohol leicht völlig chlorfrei erhalten werden kann.

Der Triphylin ist wegen seines erheblichen Gehalts an Lithion und wegen der Leichtzersetzbarkeit durch Säuren ein zur Gewinnung von Lithiumsalz sehr geeignetes, aber wie gesagt, seltenes Mineral. Die folgenden Analysen von Oesten (I) und Wittstein (II) geben ein Bild von dessen Zusammensetzung.

	I.	II.
Phosphorsäure	44·2	41·1
Eisenoxyd	—	3·3
Eisenoxydul	38·2	35·6
Manganoxydul	5·6	11·4
Magnesia	2·4	0·5
Kalk	0·75	—
Lithion	7·68	5·47
Kali	0·04	0·078
Natron	0·70	0·87

Es mag bemerkt werden, dass auch kleine Mengen von Rubidion und Cäsion darin gefunden sind und dass Natron oft in weit grösserer Menge darin vorkommt [1]).

Triphylin findet sich in Begleitung von Beryll, Turmalin, Columbit und Eisenapatit nesterweise in einem Ganggranit am Rabensteine bei Zwiesel im bayerischen Walde. Hugo Müller [2]) empfiehlt, denselben wie folgt zu verarbeiten. Das gröblich zerstossene Mineral wird unter allmäligem Zusatze von Salpetersäure in Salzsäure gelöst, die Lösung, in welcher alles Eisen als Oxyd vorhanden sein muss, wird mit einer Lösung von Eisenchlorid versetzt und zur Trockne verdampft. Der Zusatz von Eisenchlorid hat den Zweck, die Phosphorsäure sämmtlich an Eisenoxyd zu binden. Der gepulverte Rückstand wird mit siedendem Wasser ausgezogen; es bleiben phosphorsaures Eisenoxyd und eventuell basisches Chlorid ungelöst; Chlormangan, Chloride der Alkalimetalle und Spuren von Eisenchlorid lösen sich. Aus der Lösung werden das Mangan und Eisen durch Schwefelbaryum entfernt und aus dem Filtrate wird der Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure gefällt. Die abfiltrirte Flüsssigkeit wird unter Zusatz von Oxalsäure zur Trockne verdampft; es bleiben Oxalsäuresalze der Alkalien zurück, welche durch Glühen in Kohlensäuresalze verwandelt werden, deren Trennung, wie oben gelehrt, zu bewerkstelligen ist. Man kann auch die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit unter Zusatz von Salpetersäure verdampfen, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, den trocknen Rückstand zur Zersetzung der Salpetersäuresalze der

[1]) Blake, J. pr. Chem. 88, 192. — [2]) Ann. chim. phys. 45, 350. — Eine ältere Vorschrift im J. pr. Chem. 58, 148.

Alkalien mit Kupferspähnen glühen, die Alkalien aus dem Rückstande mit kochendem Wasser ausziehen und aus der Lösung bei Siedhitze durch Kohlensäuregas kohlensaures Lithium fällen.

Das Metall.

Nachdem das Metall von Davy und später (1820) von Brande auf elektrolytischem Wege erhalten worden war, wurde es 1855 von Bunsen und Matthiessen[1]) auf demselben Wege zuerst in grösserer Menge aus dem Chloride dargestellt und auf seine Eigenschaften ausführlich untersucht.

Das reine Chlorid wird in einem dickwandigen kleinen Porzellantiegel über einem Brenner geschmolzen und in die geschmolzene Masse der Strom von vier bis sechs Kohlenzinkelementen geleitet. Der positive Pol endigt in einen aus Gaskohle geschnittenen Cylinder, der negative besteht aus einem Eisendrahte von der Dicke einer gewöhnlichen Stricknadel. Nach wenigen Minuten bildet sich um den Eisendraht ein Regulus von der Grösse einer Erbse. Man schiebt einen kleinen eisernen, flach löffelförmig vertieften Spatel in die Schmelze, hebt den flüssigen Regulus, nebst dem darin stehenden Poldrahte aus derselben, entfernt diesen aus dem noch flüssigen Metalle und setzt, nach abermaligem Eintauchen des Eisendrahtes, den Versuch fort. So lassen sich in kurzer Zeit gegen 50 g Chlormetall reduciren. Der in dem Löffelchen befindliche Regulus, welcher durch einen firnissartigen Chlorlithiumüberzug vor der Oxydation geschützt bleibt, wird dann unter Steinöl mit einem Federmesser abgelöst.

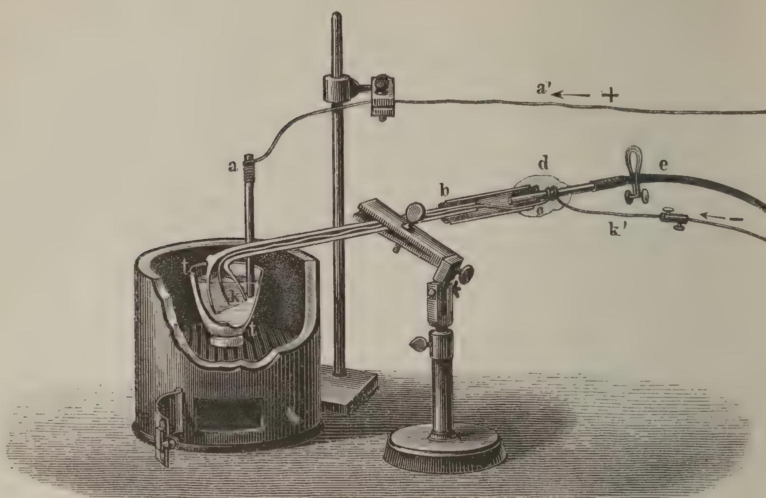
Nach Hiller[2]) kann man das Verfahren zweckmässig in folgender Weise modificiren.

In dem Porcellantiegel *tt*, Fig. 108 (a. f. S.), befindet sich das vollkommen wasserfreie, zweckmässig mit etwas Chlorammonium vermischte Chlorlithium. Es wird durch einen Bunsen'schen Brenner, oder eine sonstige Heizvorrichtung, während des Versuches in geschmolzenem Zustande erhalten. In dasselbe taucht der Eisendraht kk' ein, dessen Ende sich in dem Kopfe einer gewöhnlichen Thonpfeife befindet; der positive Pol aa' besteht aus einem Cokescylinderchen. Um aus der Thonpfeife die atmosphärische Luft durch Wasserstoffgas verdrängen zu können, setzt man an das Ende *b* des Pfeifenrohres, mittelst eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre an, in welcher bei *c* ein Kork steckt, durch den eine engere mit einem Kautschukschlauche versehene Glasröhre geht. Der Eisendraht wird einige Male um die Glasröhre gewickelt, dann im Pfeifenkopfe so gerichtet, dass er genau in der Mitte steht und hierauf bei *d* durch Gypsteig befestigt, um ihn in der richtigen Lage zu erhalten. Soll der Versuch angestellt werden, so lässt man durch den Kautschukschlauch in die Pfeife einen Strom trocknen Wasserstoffgases treten, taucht dann, wenn alle Luft verdrängt ist, die Pfeife in die Schmelze, indem man zu gleicher Zeit den Zutritt des Gases durch eine Klemme schliesst, und lässt nun den Strom von drei bis vier Bunsen'schen Elementen ein-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 107; J. f. pr. Chem. **65**, 123; Chem. Centralbl. 1855, 362. — [2]) Dessen Lehrbuch, 423. Der instructive Versuch lässt sich sehr gut in der Vorlesung anstellen.

wirken. Das reducirte Metall kann nicht verbrennen, es steigt an die Oberfläche des Chlorids und ist in der mit Wasserstoffgas gefüllten

Fig. 108.



Thonpfeife vor der Einwirkung des Sauerstoffs geschützt. Nach Verlauf einer Stunde unterbricht man den Versuch und findet nach dem Zerschlagen der Thonpfeife den Eisendraht mit einem beträchtlichen Regulus umgeben. Die innere Wandung der Thonpfeife überzieht man zweckmässig mit einer dünnen Lage Graphit, der zuvor mit einer verdünnten Auflösung des zu reducirenden Chlorids zu einem dicken Brei angefeuchtet wurde und trocknet die Pfeife zuerst an der Luft, dann bei mässiger Glühhitze. So verhütet man, dass das Metall durch unmittelbare Berührung mit den Wandungen der Pfeife siliciumhaltig wird.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall, das auf der frischen Schnittfläche im ersten Augenblicke etwas gelblich anläuft. Im geschmolzenen Zustande rasch zwischen Glasplatten gedrückt, gibt es eine silberglänzende Spiegelbelegung. Auf Papier macht das Metall einen grauen Strich, der weniger schnell verschwindet, als ein mit Natrium oder Kalium gemachter Strich. Es lässt sich leicht zu Draht verarbeiten, besitzt aber noch geringere Zähfestigkeit als Blei. Es ist so weich, dass sich einzelne Stücke des Metalls schon bei gewöhnlicher Temperatur schweissen lassen. Es ist das leichteste aller Metalle, sein specifisches Gewicht ist 0·5936, es schwimmt auf Steinöl. Es schmilzt bei 180°C. und ist nur im lebhafter Rothglühhitze im Wasserstoffstrome flüchtig (Troost). Die specifische Wärme ist nach Regnault 0·9408. Erhitzt man es bis gegen 200°C. bei Zutritt der Luft, so entzündet es sich und verbrennt ruhig, ohne Funkensprühen, mit weissem, ungewöhnlich intensivem Lichte zu Oxyd unter äusserst beträchtlicher Wärmeentwickelung. In Chlorgas, Sauerstoffgas, Bromdampf, Joddampf und auf kochendem Schwefel verbrennt es mit ausserordentlichem Glanze, ebenso in trockner Kohlensäure. Auf Wasser oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu schmel-

zen. Auf concentrirter Salpetersäure wird es so heftig oxydirt, dass es oft dabei schmilzt und sich entzündet. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Metall unter stürmischer Gasentwickelung; concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig darauf ein.

Im Spectrum des Lithiums sind zwei scharf begrenzte Linien enthalten, eine rothe, sehr glänzende Linie Li_α (Tafel zu Seite 51), und eine gelbe, sehr schwache Linie Li_β. Durch sehr geringe Mengen von Lithiumsalzen werden diese Linien noch deutlich hervorgebracht. Durch Verpuffen von 9 mg kohlensaurem Lithium mit einem grossen Ueberschusse von Milchzucker und chlorsaurem Kalium in der ungefähr 60 cbm fassenden Luft des Zimmers war die Linie Li_α schon deutlich sichtbar. Das Auge kann danach noch weniger als $^9/_{100000}$ mg Li_2CO_3 mit der grössten Sicherheit erkennen und das Lithium zeigt $^1/_{27}$ der Empfindlichkeit der Natriumreaction. Am geeignetsten für den Versuch sind die Verbindungen des Metalls mit Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, doch zeigen auch kohlensaures, schwefelsaures, phosphorsaures Lithium die Reaction fast eben so gut. Will man in lithiumarmen Mineralien, welche die charakteristischen Linien nicht ohne weiteres zeigen, den Lithiumgehalt zur Anschauung bringen, so schliesst man dieselben mit Flusssäure auf, dampft über dem Rückstande etwas Schwefelsäure ab, zieht ihn mit absolutem Alkohol aus, dampft diesen Auszug ein, nimmt den Rückstand abermals in Alkohol auf, verdampft die Lösung und macht mit dem dann bleibenden Anfluge ($^1/_{30}$ mg genügt) den Versuch. Ist das Lithion in kieselsäurefreien Verbindungen nachzuweisen, so genügt Schwefelsäure allein zum Aufschliessen. Auf diese Weise ist von Bunsen das Lithion im Feldspathe, Meerwasser, in der Asche von Seetang, in vielen anderen Pflanzenaschen, in der Asche von Blut und Milch aufgefunden worden.

In dem elektrischen Flammenbogen tritt zu den beiden beschriebenen Lithiumlinien noch eine glänzende, blaue Linie hinzu, die fast genau mit der Strontiumlinie Sr_δ zusammenfällt und nur bei starker Dispersion etwas weiter abgelenkt erscheint als diese (Roscoe und Clifton).

Das Atomgewicht des Lithiums ist von Stas[1]) mit grosser Genauigkeit durch Bestimmung des Chlors im Chlorlithium und durch Umwandlung von Chlorlithium in salpetersaures Lithium ermittelt worden. Als Mittelwerth ergab sich die Zahl 7·022 mit den Grenzwerthen 7·020 und 7·024 (O = 16). Diehl[2]) fand das Atomgewicht durch die Analyse des Carbonates im Mittel von vier Versuchen zu 7·026, Troost[3]) durch die Analyse desselben Salzes und des Chlorlithiums zu 7·00 bis 7·06, Mallet[4]) hatte früher die Zahl 6·95 gefunden. Die älteren Bestimmungen aus der Analyse des Sulfats von Berzelius[5]), Hagen[6]) und Troost[7]), welche die Zahl 6·5 ergaben, sind unrichtig, weil, wie Diehl spectralanalytisch nachwies, das beim Zersetzen des Salzes mit Chlorbaryum niederfallende schwefelsaure Baryum stets lithiumhaltig ist. Die noch älteren Bestimmungen, welche bis zur Zahl 10·7 führten, sind offenbar mit ganz unreinem Material ausgeführt.

---

[1]) Untersuch. über Atomgewichte u. Proport. 297. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 93, enthält eine Uebersicht aller früheren Bestimmungen. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **123**, 384. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 370. — [5]) Lehrbuch **3**, 1229. — [6]) Pogg. Ann. **48**, 36. — [7]) Ann. chim. **51**, 108.

Lithium und Sauerstoff.

Das Lithium bildet mit Sauerstoff das basische Oxyd Lithion Li_2O und ein Superoxyd, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Lithion, Lithiummonoxyd.

Formel: Li_2O. — Moleculargewicht = 30. — In 100: Li = 46·7, O = 53·3. — Formel des Hydroxyds LiOH. — Moleculargewicht = 48. — In 100: Li_2O = 62·50, H_2O = 37·50. Wasserfreies Lithion entsteht nach Troost beim Verbrennen von Lithium in Sauerstoffgas und Erkaltenlassen des Productes in demselben Gase, enthält aber sehr beträchtliche Mengen eines Superoxydes. Reiner wird es durch Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Lithium und Kohle im Platintiegel oder von salpetersaurem Lithium im Silbertiegel als weisse, krystallinische Masse erhalten.

Das Hydroxyd, LiOH, wird aus dem kohlensauren Lithium mittelst Kalk wie das Kalihydrat bereitet. Es ist eine weisse, geschmolzene Masse, die an der Luft nicht feucht wird und sich in Wasser nur in geringer Menge auflöst. Man muss das Lithiumhydroxyd (wie überhaupt die Lithiumverbindungen) im Silbertiegel, nicht im Platintiegel, schmelzen, da das Platin stark davon angegriffen wird und gelb oder gelbbraun anläuft. Nach Muretow[1]) wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum ein Hydrat LiOH, H_2O erhalten.

Wie die übrigen Alkalien, bildet auch das Lithion meist in Wasser sehr lösliche Salze. Wenig löslich sind das kohlensaure und phosphorsaure Lithium; dadurch und durch die Schwerlöslichkeit des Hydrats schliesst sich dies Alkali den alkalischen Erden an; das Kohlensäuresalz ist jedoch in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser leichter löslich als diese. Chlorlithium und salpetersaures Lithium sind zerfliesslich und ersteres kann wasserhaltig krystallisiren. Ammoniumsalze verhindern das Gefälltwerden der Lösungen der Lithiumsalze durch kohlensaures Ammonium. In vieler Hinsicht scheint das Lithium in der Reihe der Alkalimetalle dieselbe Stellung einzunehmen, wie das Magnesium in der Reihe der alkalischen Erden, wenn man das Magnesium zu diesen rechnet.

Der Löthrohrflamme ertheilen die meisten Lithiumsalze eine purpurrothe Färbung, vorzüglich wenn sie mit einem Gemenge aus 1 Thl. Fluorwasserstoff-Fluorkalium und $4^1/_2$ Thln. zweifach schwefelsaurem Kalium in der Flamme erhitzt werden. Manche Salze färben auch die Weingeistflamme purpurroth.

Auch die Schwerlöslichkeit des neutralen phosphorsauren Lithiums kann zum Nachweisen des Lithiums benutzt werden. Eine Salzlösung, aus welcher Metalloxyde, Erden und alkalische Erden, namentlich auch die Magnesia, entfernt worden sind und welche keine Ammoniumsalze

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 5, 331.

enthält, worin sich also nur Salze der Alkalimetalle befinden, enthält Lithium, wenn sie sich nach Zusatz von phosphorsaurem Natrium und etwas Natronlauge beim Abdampfen trübt und wenn beim Behandeln des trocknen Rückstandes mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ein weisses Pulver ungelöst bleibt (siehe phosphorsaures Lithium). Um eine Lösung zu dieser Prüfung geeignet zu machen, dampft man dieselbe mit kohlensaurem Natrium zur Trockne, glüht den Rückstand und zieht ihn mit Wasser aus; der Auszug enthält dann ausser Lithium keine Basen, welche durch Phosphorsäure gefällt werden (Rammelsberg).

Salze des Lithiums.

Chlorlithium. — Formel LiCl. — Moleculargewicht = 42·5. — In 100: Li = 16·47, Cl = 83·53. Man erhält das Salz durch Auflösen von kohlensaurem Lithium in Salzsäure, Abdampfen u. s. w. Es ist höchst zerfliesslich und leicht löslich in Alkohol, auch löslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, in welchem Chlorkalium und Chlornatrium sich nur wenig lösen. Nach Simon[1]) krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung von wasserfreiem Chlorlithium in absolutem Alkohol die Verbindung $LiCl + 4\,C_2H_6O$ in farblosen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei

0^0 . .	63·7 Thle.	96^0 . .	129 Thle.
20 . .	80·7 „	140 . .	139 „
65 . .	104·2 „	160 . .	145 „
80 . .	115·0 „		

Chlorlithium. Das specifische Gewicht von Lösungen bei 15^0 und einem Gehalte von

1	Proc.	LiCl	ist	1·006
5	„	„	„	1·030
10	„	„	„	1·058
15	„	„	„	1·086
20	„	„	„	1·117
25	„	„	„	1·148
30	„	„	„	1·182
35	„	„	„	1·219
40	„	„	„	1·256

(Gerlach). Die gesättigte Lösung siedet bei 171^0 (Kremers). In der concentrirten, wässerigen Lösung können sich Krystalle bilden, welche 2 Mol. Wasser enthalten; aus der Lösung in starkem Weingeist schiessen undeutliche Krystalle mit 1 Mol. Wasser an[2]). Das wasserfreie Chlorlithium bildet nach Troost Reguläroctaëder. Es schmilzt bei dunkler Glühhitze zur völlig durchsichtigen, leicht beweglichen Flüssigkeit unter Gewichtsverlust und verflüchtigt sich leicht bei Weissglühhitze. Es reagirt nach dem Schmelzen stets alkalisch. Das specifische Gewicht ist gegen Wasser von $3·9^0$ nach H. Schroeder[3]) = 2·074, gegen Wasser von $17·5^0$ nach Kremers[4]) = 1·998, bei 0^0 = 1·998, beim Schmelzpunkte = 1·515

[1]) J. pr. Chem. [2] 20, 371. — [2]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 66, 85. — [3]) Pogg. Ann. 106, 226. — [4]) Pogg. Ann. 99, 443.

nach Quincke[1]). Durch Glühen im Wasserdampf wird es langsam, bei Zusatz von Kieselsäure rascher unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt (Kunheim).

Bromlithium. — Formel: LiBr. — Moleculargewicht = 87. Die Verbindung wird beim Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Lithium in Bromwasserstoffsäure in sehr hygroskopischen Krystallkrusten erhalten (Troost). Klein[2]) fällt Bromcalcium mit der ungenügenden Menge kohlensauren Lithiums, entfernt nach 24 Stunden den Rest des Kalkes durch eine Lösung von Lithiumcarbonat, filtrirt und verdunstet. Nach Kremers lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 143 Thle., bei 34° 196 Thle., bei 59° 222 Thle., bei 82° 244 Thle., bei 103° 270 Thle. Bromlithium.

Jodlithium. — Formel: LiJ. — Moleculargewicht = 134. Mittelst kohlensauren Lithiums und Jodwasserstoffsäure zu erhalten. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bilden sich nadelförmige Krystalle, von freiem Jod theilweise gelb gefärbt, die 3 Mol. Wasser enthalten und an der Luft schnell zerfliessen (Rammelsberg). Liebig empfiehlt zur Darstellung des Jodlithiums den Weg, welcher bei Jodkalium, S. 95, angegeben ist; nur wird zur Zersetzung des Jodkaliums kohlensaures Lithion genommen. 100 Thle. Wasser lösen bei:

0° . .	151 Thle.	75° . .	263 Thle.
19 . .	164 „	80 . .	435 „
40 . .	179 „	99 . .	476 „
59 . .	200 „	120 . .	588 „

Jodlithium.

Fluorlithium: LiFl, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei Glühhitze zu einer klaren Masse, welche beim Erkalten undurchsichtig wird. Das saure Salz: LiFl, HFl, ist etwas leichter löslich in Wasser, schiesst in kleinen Krystallen an und wird beim Glühen zersetzt, indem es neutrales Salz hinterlässt (Berzelius).

Unterchlorigsaures Lithium. — Geschmolzenes und gepulvertes Lithiumhydroxyd nimmt nur sehr langsam Chlor auf, rascher, wenn dasselbe etwas wasserhaltig ist. Es entsteht dann ein Gemisch von unterchlorigsaurem Lithium, Chlorlithium und unverändertem Lithiumhydroxyd, annähernd der Gleichung entsprechend:



$$4\,LiOH + Cl_2 = LiCl + LiOCl + 2\,LiOH + H_2O.$$

Das Gemisch, das als Chlorlithion zu bezeichnen ist, wird durch Kohlensäure unter Entwickelung von Chlor zersetzt, wahrscheinlich indem die durch die Kohlensäure frei gemachte unterchlorige Säure sich mit dem Chlorlithium unter Mitwirkung der Kohlensäure umsetzt (Kraut[3]).

Chlorsaures Lithium. Durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Chlorsäure und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure erhielt Wächter[4]) eine strahlig krystallinische Masse von $2\,LiClO_3 + H_2O$, leicht löslich in Alkohol. Nach Troost bildet das Salz Tetraëder und Octaëder

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 141. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 239. — [3]) Ann. Chem. **214**, 354. — [4]) J. pr. Chem. **30**, 321.

des regulären Systems. Es schmilzt bei 50° C. und beginnt bei 140° C. Wasser, Sauerstoff und Chlor auszugeben; alkalisches Chlorlithium bleibt zurück.

Ueberchlorsaures Lithium ist ein zerfliessliches Salz, löslich in Alkohol, aus dieser Lösung krystallisirend (Serullas).

Bromsaures Lithium. Wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung in später verwitternden Nadeln erhalten, die an der Luft rasch zerfliessen (Rammelsberg[1]).

Jodsaures Lithium. Das Salz bildet nach Rammelsberg[2]) wasserfreie Salzrinden, die sich in 2 Thln. kalten Wassers, in nicht viel weniger Theilen heissen Wassers lösen und in Weingeist unlöslich sind. Nach Ditte erhält man beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Lithion in Jodsäure platte, perlglänzende Nadeln von der Zusammensetzung $2 LiJO_3 + H_2O$, welche bei 180° ohne weitere Zersetzung ihr Krystallwasser verlieren.

Ueberjodsaures Lithium. Beim nicht völligen Neutralisiren einer Lösung von Ueberjodsäure mit kohlensaurem Lithium und Verdampfen erhält man das Salz $Li_4J_2O_9 + 3 H_2O$ als weisses Krystallpulver, welches beim Lösen in wässeriger Ueberjodsäure in das Salz $LiJO_4$ übergeht, das durchsichtige oder weisse Krystalle des tetragonalen Systems bildet. Ein orthohyperjodsaures Lithium Li_5JO_5 bleibt beim Erhitzen des zuerst beschriebenen Salzes zurück. Setzt man zu einem klaren Gemische von salpetersaurem Lithium und metahyperjodsaurem Natrium Ammoniak, so scheidet sich das Doppelsalz $(NH_4)_2 Li_2 J_2 O_9 + 7 H_2O$ in monoklinen Krystallen aus (Ihre).

Schwefelsaures Lithium: Li_2SO_4. — Moleculargewicht = 110. — In 100: Li_2O = 27·27, SO_3 = 72·73. Durch Zersetzung von kohlensaurem Lithium oder Chlorlithium mittelst Schwefelsäure zu erhalten. Das Salz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in glänzenden, monoklinen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und auch löslich in Weingeist, nach Mayer jedoch nur sehr wenig. Nach Kremers lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 35·34, bei 20° 34·36, 45° 32·8, 65° 30·3, 100° 29·24 Thle. wasserfreies Salz. Heisses Wasser löst danach weniger als kaltes. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes ist 2·02 (Troost), das des wasserfreien 2·21 (Kremers). Versuche von Rammelsberg haben ergeben, dass sich mit dem Salze weder ein Alaun darstellen lässt, noch dass es sich mit schwefelsaurem Magnesium, schwefelsaurem Zink u. s. w. zu Doppelsalzen vereinigt[3]). Ein saures Lithiumsulfat, $LiHSO_4$, scheidet sich nach C. Schultz[4]) aus der Lösung des neutralen Salzes in Schwefelsäure von 1·6 bis 1·7 specifischem Gewichte in Säulen aus, welche bei 160° (nach Lescoeur[5]) bei 120°) schmelzen. Ein übersaures Salz, $Li_2H_4(SO_4)_3$, wird durch Lösen des neutralen Salzes in nicht ganz 4 Thln. Vitriolöl erhalten und bildet grosse, dünne, über 110° schmelzende Tafeln. Löst man gleiche Molecüle Kaliumsulfat und Lithiumsulfat in Wasser, so krystallisirt zuerst schwefelsaures Kalium, dann bilden sich

---

[1]) Pogg. Ann. **55**, 63. — [2]) Pogg. Ann. **44**. 555. — [3]) Pharm. Centr. 1849, 106. — [4]) Chem. Soc. Qu. J. **2**, 205. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **24**, 516.

rhomboëdrische Krystalle des Doppelsalzes $KLiSO_4$ und zuletzt kleine, monokline Krystalle des Salzes $K_2Li_8(SO_4)_5 + 5H_2O$ (Rammelsberg). Schabus[1]) erhielt statt des Salzes $KLiSO_4$ ein Salz von der Zusammensetzung $K_4Li_2(SO_4)_3$. Aus einer Lösung gleicher Molecüle Natriumsulfat und Lithiumsulfat erhält man die Doppelsalze $Na_3Li(SO_4)_2 + 6H_2O$, $Na_4Li_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ und $Na_2Li_8(SO_4)_5 + 5H_2O$ (Rammelsberg).

Schwefligsaures Lithium, $Li_2SO_3 + 6H_2O$. Das Salz wird nach Danson[2]) durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, das kohlensaures Lithium suspendirt enthält, und Ausfällen mit Weingeist in weissen, fadenförmigen Krystallen erhalten, die an der Luft gelb werden.

Unterschwefelsaures Lithium, $Li_2S_2O_6$. — Durch Zersetzung von unterschwefelsaurem Baryum und schwefelsaurem Lithium zu erhalten. Krystallisirt im rhombischen Systeme mit 2 Mol. Wasser; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist (Rammelsberg). Specifisches Gewicht 2·158 (Topsoë).

Selensaures Lithium. Diese entsprechend dem schwefelsauren Salz zu erhaltende Verbindung bildet kleine, farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems von der Zusammensetzung $Li_2SeO_4 + H_2O$ und dem specifischen Gewichte 2·439. Es ist luftbeständig und leicht in Wasser löslich (Topsoë).

Selenigsaures Lithium. Das neutrale Salz, $Li_2SeO_3 + H_2O$, bildet seidenglänzende, schwerlösliche Nadeln, das saure Salz, $LiHSeO_3$, dem Arragonit ähnliche Säulen, das übersaure Salz, $LiH_3Se_2O_6$, luftbeständige, lange Prismen (Nilson).

Salpetersaures Lithium, Lithiumnitrat. Formel $LiNO_3$. — Moleculargewicht = 138. — In 100: Li_2O = 21·74, N_2O_5 = 78·26. — Wird durch Neutralisation von Salpetersäure durch Lithiumcarbonat erhalten. Das Salz krystallisirt oberhalb 10 bis 15° in rhombischen Säulen (specifisches Gewicht 2·334 gegen Wasser von 17·5° nach Kremers, 2·442 nach Troost) unterhalb 10° in Rhomboëdern mit $2^1/_2$ Mol. Wasser, welche an der Luft rasch zerfliessen. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 48·3, bei 20° 75·7, bei 40° 169·4, bei 70° 196·1, bei 100° 227·3, bei 110° 256·4 Thle. wasserfreies Salz.

Salpetrigsaures Lithium. Durch Zersetzung von Chlorlithium mit Silbernitrit und Eindampfen wird eine Krystallmasse von schwach alkalischer Reaction erhalten, welche die Zusammensetzung $2LiNO_2 + H_2O$ besitzt (J. Lang[3]).

Phosphorsaures Lithium. Wenn man, nach Mayer[4]), die wässerige, nicht zu verdünnte Lösung irgend eines Lithiumsalzes mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium versetzt, so entsteht in kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Concentration, eine langsam zunehmende Trübung; erhitzt man jedoch zum Kochen, so bildet

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1854, 323. — [2]) Pogg. Ann. **133**, 137. — [3]) Pogg. Ann. **118**, 285. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **98**, 193; J. pr. Chem. **69**, 14.

sich sofort ein schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag. Dieser Niederschlag ist neutrales phosphorsaures Lithium, der Formel: $Li_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ entsprechend.

Die Zersetzung, welcher die Verbindung ihre Entstehung verdankt, wird durch folgende Gleichung veranschaulicht, in welcher schwefelsaures Lithium das Lithiumsalz ist:



$$2\,Na_2HPO_4 + 3\,Li_2SO_4 = 2\,Li_3PO_4 + H_2SO_4 + 2\,Na_2SO_4.$$

Man erkennt, dass beim Vermischen der Lösungen der beiden Salze Schwefelsäurehydrat gebildet wird, dass also die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer reagirt. So ist es begreiflich in allen Fällen, das heisst, bei der Anwendung jedes anderen Lithiumsalzes, es tritt Säure auf, die Flüssigkeit wird sauer.

Die Säure verhindert die vollständige Ausscheidung des Lithiums als neutrales Phosphorsäuresalz; neutralisirt man dieselbe mit Ammoniak, so wird in der Regel wieder ein Niederschlag erhalten, immer aber, wenn man sie mit Natron neutralisirt und dann noch Ammoniakflüssigkeit zugibt; aus verdünnter Flüssigkeit scheidet er sich erst bei längerem Stehen in der Wärme aus. Der Niederschlag hat gleiche Zusammensetzung mit dem vorigen, ist ebenfalls neutrales phosphorsaures Lithium. Dass dies bei der Anwendung von Ammoniak, zum Neutralisiren, weniger sicher niederfällt, als bei der Anwendung von Natronlauge, liegt darin, dass es in Flüssigkeiten, welche Ammoniumsalze enthalten, löslicher ist als in Wasser; die Anwendung von Ammoniakflüssigkeit neben Natronlauge beruht auf der noch geringeren Löslichkeit in ammoniakalischem Wasser.

Am vollständigsten wird das Lithion eines Lithiumsalzes als neutrales Phosphorsäuresalz erhalten, wenn man die mit überschüssigem phosphorsaurem Natrium versetzte Lösung des Salzes im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Salzrückstand mit Wasser behandelt, dem reichlich Ammoniakflüssigkeit zugegeben ist. Ist das Säurehydrat, welches bei der Wechselzersetzung der beiden Salze auftritt, bei der Temperatur des Wasserbades flüchtig, so reagirt der Rückstand neutral, oder so wenig sauer, dass man dem Wasser nur ein wenig Natronlauge zuzusetzen braucht; im anderen Falle muss man während des Verdampfens die saure Reaction durch Natronlauge abstumpfen.

Ohne Anwendung von Natriumsalz lässt sich das neutrale phosphorsaure Lithium erhalten, wenn man eine Lösung von essigsaurem Lithium mit phosphorsaurem Ammonium und Ammoniak versetzt. Das entstehende Ammoniumsalz verhindert aber die vollständige Ausscheidung. Man kann es auch darstellen, indem man kohlensaures Lithium mit Phosphorsäurelösung digerirt, wobei das neutrale Salz ungelöst bleibt, saures Salz in Lösung geht.

Das neutrale phosphorsaure Lithium, in gelinder Wärme aus einer Flüssigkeit niedergefallen, ist ein schweres, weisses Krystallpulver, das sich wie phosphorsaures Ammonium-Magnesium gern an die unebenen, mit dem Glasstabe geritzten Stellen des Glases anlagert. Sein Krystallwasser entweicht bei 100^0 vollständig. Es löst sich bei mittlerer Temperatur in 2539 Thln. reinem und in 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser, in Wasser, welches Ammoniumsalze enthält, ist es viel leichter löslich;

verjagt man aus einer solchen Lösung durch Natron oder Kali das Ammoniak, so scheidet es sich ab (Mayer).

Berzelius hatte angegeben, dass beim Verdampfen einer mit phosphorsaurem Natrium versetzten Lösung eines Lithiumsalzes und Behandeln des trocknen Salzrückstandes mit Wasser, nicht phosphorsaures Lithium, sondern ein Doppelsalz von diesem und phosphorsaurem Natrium zurückbleibe, im geglühten Zustande der Formel $Na_2Li_2P_2O_7$ entsprechend. Rammelsberg[1]) bestätigte später den Natriumgehalt des so dargestellten Salzes, fand aber, dass Lithium und Natrium in sehr wechselnden Verhältnissen in dem Salze vorkommen können. Nach ihm sind nämlich Lithium und Natrium resp. die beiden Metalle isomorph, sie können einander vertreten, das Salz ist nach ihm eine isomorphe Mischung der neutralen Phosphorsäuresalze der beiden Metalle, ist wasserfrei, $(Na, Li)_3PO_4$. Mayer's oben angeführte Versuche haben diese Ansicht widerlegt und gezeigt, dass mittelst phosphorsauren Natriums bei sorgfältigem Auswaschen ein natronfreies, neutrales phosphorsaures Lithium erhalten wird, und Fresenius hat diese Angaben bestätigt. Neuere Versuche von Kraut[2]) machen es wahrscheinlich, dass Berzelius pyrophosphorsaures Natrium anwandte. Setzt man zu einer Lösung desselben nicht zu wenig Chlorlithium, so entstehen krystallinische Niederschläge, welche in wechselnden Mengen Lithium und Natrium enthalten. Bei Anwendung gleicher Molecüle hat der Niederschlag die Zusammensetzung $Li_2Na_2P_2O_7$, bei Anwendung von 2 Mol. LiCl auf 1 Mol. $Na_4P_2O_7$ $Li_3NaP_2O_7$ u. s. w. Auch entsprechende Kaliumsalze lassen sich erhalten.

Wenn man die Säure, welche beim Vermischen der Lösungen von neutralem Lithiumsalze und orthophosphorsaurem Natrium auftritt (siehe oben) nicht mit Natron oder Ammoniak neutralisirt, sondern mit kohlensaurem Natrium, so resultirt, nach Mayer, nur dann reines phosphorsaures Lithium, wenn von dem kohlensauren Natrium nicht mehr genommen wird, als zur Neutralisation erforderlich ist. Wird ein Ueberschuss davon angewandt, so entsteht, namentlich wenn die Flüssigkeit zur Trockne verdampft wird, durch theilweise Wechselzersetzung kohlensaures Lithium, das sich dem phosphorsauren Lithium beimengt. In der That, kocht man phosphorsaures Lithium mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium, so entstehen gewisse Mengen von kohlensaurem Lithium und phosphorsaurem Natrium. Auf die Anwendung von kohlensaurem Natrium zum Neutralisiren schiebt Mayer die Verschiedenheit der Resultate Rammelsberg's.

Saures phosphorsaures Lithium, H_2LiPO_4, wird erhalten, wenn man das neutrale Salz in einer starken Säure löst, den Ueberschuss der Säure verdampft, den Rückstand auflöst und krystallisiren lässt; ferner wenn man kohlensaures Lithium in überschüssiger Phosphorsäure löst und die vom neutralen Salze getrennte Flüssigkeit eindampft; endlich wenn eine Lösung von essigsaurem Lithium, mit Phosphorsäure vermischt, verdampft wird. Das Salz bildet grosse, an der Luft zerfliessliche Krystalle, deren Lösung sauer reagirt, Silberlösung gelb färbt, Chlorbaryum-

[1]) Pogg. Ann. 102, 441; Chem. Centralbl. 1858, 117. — [2]) Ann. Chem. 182, 165.

lösung erst nach Zusatz von Ammoniak fällt. Bis 100° C. erhitzt, verliert es kein Wasser, bei 200° entweicht 1 Mol., so dass Pyrophosphorsäuresalz (saures) bleibt; beim Glühen schmilzt es zu einem klaren Glase von Metaphosphorsäuresalz, dessen Lösung Chlorbaryum sogleich und Silbersalze weiss fällt (Rammelsberg).

Das von Rammelsberg früher beschriebene Salz, $Li_3PO_4 + Li_2HPO_4 + H_2O$, das er durch Fällen einer Lösung von Chlorlithium mit phosphorsaurem Ammonium als krystallinischen Niederschlag erhielt, ist nach Mayer ein Gemenge beider Salze. Für ein krystallinisches Salz, welches Rammelsberg später beim Vermischen der Lösungen von saurem phosphorsaurem Lithium und kohlensaurem Natrium in der Kälte erhielt gibt er die Formel: $Li_3PO_4 + Li_2HPO_4$.

Pyrophosphorsaures Lithium, $Li_4P_2O_7 + 2H_2O$. — Wird der durch Chlorlithium in wässerigem pyrophosphorsaurem Natrium erzeugte Niederschlag (S. 464) in Essigsäure gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich nach Rammelsberg[1]) dieses Salz aus.

Unterphosphorigsaures Lithium. $LiH_2PO_2 + H_2O$. — Farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, durch Doppelzersetzung zu erhalten. Beim Glühen zersetzt es sich, entsprechend der Gleichung:



$$9LiH_2PO_2 = 4PH_3 + 2H_2 + H_2O + 2Li_4P_2O_7 + LiPO_3.$$

Antimonsaures Lithium, $LiSbO_3$, fällt als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, wenn man eine Lösung von antimonsaurem Kalium mit Chlorlithium versetzt. Es ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten.

Borsaures Lithium. Beim Glühen von 1 Mol. Borsäure mit 3 bis 5 Mol. Lithiumcarbonat entweichen nach Bloxam[2]) ziemlich constant 2·5 Mol. Kohlensäure. Das Salz, $Li_2B_4O_7$ (Lithium-Borax), ist von Arfvedson dargestellt und verhält sich dem Borax ähnlich. Nach Filsinger wird dasselbe Salz mit 5 Mol. H_2O durch Behandeln von überschüssigem Lithiumcarbonat mit wässeriger Borsäure als unkrystallinische Masse erhalten. Ist die Borsäure im Ueberschusse, so entsteht das Salz $Li_2B_6O_{10} + 6H_2O$, bei Anwendung von essigsaurem Lithium das krystallisirende Salz $Li_2B_8O_{13} + 10H_2O$.

Kohlensaures Lithium, Lithiumcarbonat. — Formel: Li_2CO_3. — Moleculargewicht = 74. — In 100: Li_2O = 40·57, CO_2 = 59·43. — Bei der Verarbeitung der Lithiummineralien auf Lithiumverbindungen kommt man zunächst auf dies Salz (S. 450 u. f.). Es wird aus concentrirten Lösungen von Lithiumsalzen durch die Kohlensäuresalze von Kalium, Natrium und Ammonium gefällt. Um es völlig rein zu erhalten, muss es wiederholt in Salzsäure gelöst, durch ein Gemisch von kohlensaurem Ammonium und Ammoniakflüssigkeit abgeschieden, gepresst und mit Weingeist ausgewaschen werden. Es ist schmelzbar, schmeckt schwach alkalisch und bläut geröthetes Lackmuspapier. Das specifische Gewicht gegen

---

[1]) Naturw. Mitth. Akad. Wissensch. Berlin 1883, 18. — [2]) Chem. Soc. Qu. J. **12**, 177.

Wasser von 17·5° ist = 2·111 (Kremers), beim Schmelzpunkte 1·787, bei 0° = 2·111 (Quincke). Es färbt die Löthrohrflamme und Weingeistflamme schön roth, wenn man ein wenig davon in dem Oehre eines Platindrahts in die Flamme hält. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich (100 Thle. H_2O lösen bei 13° 0·769, bei 102° 0·778 Thle.). Beim Kochen wird es von grossen Mengen Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit gelöst. Das Lithion bildet hierdurch, wie oben gesagt, den Uebergang von den Alkalien zu den alkalischen Erden, indem das kohlensaure Lithium durch viel kochendes Wasser von kohlensaurem Calcium, Baryum etc. sich trennen lässt, das kohlensaure Kalium und Natrium aber von kohlensaurem Lithium durch wenig kaltes Wasser getrennt werden können. Bemerkenswerth ist das bedeutende Lösungsvermögen des Salzes für Harnsäure; man hat es bei krankhafter Ausscheidung dieser Säure im Körper als Arzneimittel empfohlen. In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich das kohlensaure Lithium leichter als in reinem Wasser, was auf die Existenz eines zweifachsauren Salzes schliessen lässt (siehe oben).

Kieselsaures Lithium, Li_4SiO_4, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Lithiumcarbonat mit Kieselsäure und wird durch Wasser zersetzt. Auch bei Anwendung von überschüssigem Carbonat treibt 1 Mol. Kieselsäure nach Yorke stets 2 Mol. Kohlensäure aus.

Chromsaures Lithium. — Das neutrale Salz, $Li_2CrO_4 + 2H_2O$, wird nach Rammelsberg durch Sättigen von Chromsäurelösung mit kohlensaurem Lithium und starkes Eindampfen in rothbraunen, durchsichtigen, rhombischen Prismen erhalten, welche an der Luft zerfliessen, über Schwefelsäure verwittern und gelb werden (Rammelsberg[1]). Das dichromsaure Salz, $Li_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, wird durch Zusatz von Chromsäure oder Salpetersäure zu der Lösung des neutralen Salzes und Eindampfen bis zur Syrupsconsistenz in braunschwarzen, zerfliesslichen Krystallen mit gekrümmten Flächen erhalten.

Schwefelsaures Chromoxyd-Lithion, $3Li_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3$, wird nach Wernicke durch Eintragen von Chromoxyd in geschmolzenes saures Lithiumsulfat erhalten und hat die Eigenschaften des Kaliumsalzes (S. 231).

Molybdänsaures Lithium, $5Li_2MoO_4 + 2H_2O$, wird nach Rammelsberg[2]) durch Kochen von Molybdänsäure mit kohlensaurem Lithium und Wasser und Verdunsten des Filtrats in luftbeständigen, ziemlich leicht löslichen Krystallwarzen erhalten. Nach Delafontaine erhält man es durch Zusammenschmelzen gleicher Molecüle Molybdänsäure und Lithiumcarbonat und Lösen in Wasser. Es krystallisirt nach ihm aus der syrupdicken Lösung in kurzen Prismen. Einmal erhielt Delafontaine[3]) ein Salz, $3Li_2MoO_4 + 8H_2O$.

Wolframsaures Lithium. — Das neutrale Salz, Li_2WO_4, wird wie das molybdänsaure Salz erhalten und bildet dicke, schiefe, rhombische Säulen von scharfem und bitterem Geschmacke, die in Wasser leicht löslich sind (C. Gmelin). Nach Anthon krystallisirt das Salz in Octaëdern.

---

[1]) Pogg. Ann. 128, 323. — [2]) Pogg. Ann. 128, 311. — [3]) N. Arch. sc. phys. nat. 30, 235.

Ein saures Salz, $3\,Li_2O, 7\,WO_3 + 19\,H_2O$ oder $5\,Li_2O, 12\,WO_3 + 33\,H_2O$, wird dem Natriumsalze entsprechend aus Lithiumcarbonat und Wolframsäurehydrat erhalten (Scheibler). Das metawolframsaure Lithium, $Li_2W_4O_{13}$, wird dem Natriumsalze entsprechend dargestellt und trocknet neben Schwefelsäure zum unkrystallisirbaren Syrupe ein.

Uransaures Lithium, Li_2UO_4, wird wie das diuransaure Kalium durch Schmelzen von Chlorlithium und Uranylchlorid erhalten; die Schmelze darf aber nur mit kaltem Wasser behandelt werden, da heisses Wasser das Salz unter Bildung von Lithiumhydroxyd und Uransäure zersetzt [1]. Die Eigenschaften des Salzes entsprechen dem S. 237 beschriebenen uransauren Kalium.

Vanadinsaures Lithium. — Das metavanadinsaure Salz, $LiVO_3$, wird durch Erwärmen des divanadinsauren Salzes mit Lithiumcarbonat, bis die rothe Lösung farblos geworden ist, und Verdunsten bis zur Syrupsconsistenz in farblosen Nadeln erhalten, die sich leicht in Wasser lösen. Nach Rammelsberg enthält das Salz 2 Mol. Krystallwasser. Das divanadinsaure Salz, $Li_2V_4O_{11} + 9\,H_2O$, wird nach Norblad durch Schmelzen von Vanadinsäure mit Lithiumcarbonat, Auflösen in heissem Wasser und Versetzen mit Essigsäure bis zur dunkelrothen Färbung erhalten. Die rothe Lösung wird zum Syrupe verdunstet, mit Alkohol gefällt und die feste Masse getrocknet, bis aller Alkohol verschwunden. Beim Auflösen in wenig warmem Wasser krystallisirt das Salz dann neben Schwefelsäure in grossen, orangerothen Säulen, die an trockner Luft verwittern. Es verliert bei 100° 8 Mol., bei 225° alles Wasser. Durch Zusammenschmelzen von Vanadinsäure und Lithiumnitrat in verschiedenen Verhältnissen und Umkrystallisiren der Schmelze sind von Rammelsberg [2] die Salze, $Li_4V_2O_7 + 4\,H_2O$, $Li_6V_4O_{13} + 15\,H_2O$, $Li_{10}V_{12}O_{35} + 30\,H_2O$, $Li_6V_8O_{23} + 12\,H_2O$, $Li_4V_6O_{17} + 15\,H_2O$, $Li_3V_5O_{14} + 7\,H_2O$, dargestellt.

Lithium und Schwefel.

Einfach-Schwefellithium, Li_2S, entsteht nach Berzelius [3]) beim Glühen von schwefelsaurem Lithium mit nicht überschüssiger Kohle und ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Das Lithiumsulfhydrat, $LiSH$, wird im festen Zustande durch Glühen von kohlensaurem Lithium im Schwefelwasserstoffstrome erhalten und bildet eine blassgelbe Masse; in Lösung kann man es durch Sättigen von Lithionlösung mit Schwefelwasserstoff darstellen. An der Luft erhält man daraus lange Säulen von wasserhaltigem Zweifach-Schwefellithium. Durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Lithiumhydroxyd entsteht nach Vauquelin eine Schwefelleber, welche derjenigen anderer Alkalien ganz ähnlich ist.

---

[1]) Zimmermann, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 440; Ann. Chem. 213, 285. — [2]) Naturw. Mitth. Akad. Wissensch. Berlin 1883, 18. — [3]) Pogg. Ann. 6, 439.

Zur quantitativen Bestimmung des Lithiums.

Die Lithiumverbindungen, welche beim Behandeln mit Schwefelsäure schwefelsaures Lithium geben, werden in dies Salz übergeführt. Da das Lithion mit Schwefelsäure leicht zersetzbare saure Salze bildet, so bleibt beim Verdampfen und Glühen neutrales Salz zurück, wird also die Anwendung von kohlensaurem Ammonium unnöthig (S. 251). Aus dem neutralen schwefelsauren Salze wird die Menge des Lithiums berechnet.

Der Verwandlung der Lithiumverbindungen in das Chlorid, welche bei den Kalium- und Natriumverbindungen so zweckmässig ist, kann nicht empfohlen werden, weil Chlorlithium, abgesehen davon, dass es begierig Feuchtigkeit anzieht, beim Eindampfen seiner Lösung und beim Schmelzen Zersetzung erleidet (S. 460). Es wäre zu versuchen, ob Salmiak die Zersetzung hindert.

Für die Analyse der Lithiumverbindungen, welche nicht ohne Weiteres durch Schwefelsäure so zersetzbar sind, dass Schwefelsäuresalz erhalten wird, gilt wesentlich das, was für die Analyse der entsprechenden Kaliumverbindungen gesagt ist (S. 251). Die Anwendung des Platin-Chlorids bleibt begreiflich ausgeschlossen, weil Lithium-Platinchlorid in Wasser leicht löslich ist. (Ueber die Bestimmung des Wassers in den Verbindungen siehe bei Wasser: 1. Abth., S. 239).

Zur Scheidung des Lithiums von dem Kalium oder Natrium, oder von beiden, wird zunächst in der Regel so operirt, dass Chloride der Alkalimetalle resultiren. Soll nur das vorhandene Lithium quantitativ bestimmt werden, so ist der von Mayer empfohlene Weg der Bestimmung der zweckmässigste. Er gründet sich darauf, dass man im Stande ist, aus den Lösungen der Lithiumsalze das Lithium als neutrales phosphorsaures Lithium vollständig zu fällen (S. 463). Man löst die Chloride in Wasser, unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure oder soviel, dass die Lösung deutlich sauer reagirt, gibt zu der Lösung eine concentrirte Lösung von phosphorsaurem Natrium, macht die Flüssigkeit durch Natronlauge schwach alkalisch, verdampft sie im Wasserbade zur Trockne, indem man sie dabei mittelst Natronlauge alkalisch erhält, übergiesst den trocknen Salzrückstand mit nicht mehr Wasser als erforderlich ist, um die löslichen Salze in gelinder Wärme zu lösen, wobei man, wenn nicht entschiedene alkalische Reaction stattfinden sollte, einige Tropfen Natronlauge zufügt, lässt, nachdem ein dem Volumen der Flüssigkeit gleiches Volumen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt worden, zwölf Stunden in der Wärme stehen, sammelt dann das phosphorsaure Lithium auf einem Filter und wäscht es mit einem Gemische aus gleichen Volumen Wasser und Ammoniakflüssigkeit aus. Um den in Lösung befindlichen Rest des phosphorsauren Lithiums noch zu gewinnen, dampft man das Filtrat und das erste Waschwasser nochmals zur Trockne und behandelt den Salzrückstand wie angegeben. Das Auswaschen des Salzes muss ziemlich lange fortgesetzt werden; nach dem Trocknen und Glühen besitzt es die Formel Li_3PO_4. Im Durchschnitt wurden nach dieser Methode statt 100 Thle. 99·61 Thle. Lithion gefunden (Fresenius). Falls die Menge des Chlorlithiums in dem Gemenge der Chloride sehr gering ist, entfernt man vor der Fällung des Lithiums so-

viel als möglich das Chlorkalium und Chlornatrium dadurch, dass man zu der möglichst concentrirten Lösung der gemengten Chloride absoluten Alkohol gibt, wodurch Chlorkalium und Chlornatrium zum grössten Theile abgeschieden werden. Der Nachtheil, welcher aus einem zu grossen Ueberschusse dieser Chloride erwächst, ist, dass man dann viel Wasser nöthig hat, um die löslichen Salze von dem phosphorsauren Lithium zu trennen.

Die quantitative Bestimmung des Kaliums neben Lithium in einem Gemenge von Chloriden der beiden Metalle kann nach Bunsen[1]) in der Weise ausgeführt werden, dass man aus der Lösung das Chlorkalium durch Platinchlorid als Kalium-Platinchlorid fällt und aus der Menge desselben das Kalium berechnet. Indem man in dem eingedampften Filtrate das Platin in der S. 447 angegebenen Weise beseitigt und das Chlorlithium in schwefelsaures Lithium verwandelt, kann auch das Lithium bestimmt werden. Nach Jentsch[2]) ist die Methode jedoch nicht genau, da das gefällte Kalium-Platinchlorid stets Lithium-Platinchlorid enthält.

Für die quantitative Bestimmung des Natriums neben Lithium in einem Gemenge der beiden Chloride (oder Nitrate) fehlt es noch an einer genauen Methode. Rammelsberg[3]) empfiehlt die Behandlung des Gemenges mit einem Gemische aus gleichen Volumen möglichst entwässerten Alkohols und Aethers, von welchem Chlorlithium gelöst wird, in welchem aber Chlornatrium nur sehr wenig löslich ist. Um vollständigere Scheidung zu erreichen, wird der Rückstand vom Verdampfen der mit Aether-Alkohol erhaltenen Lösung nochmals mit Aether-Alkohol behandelt. Bei der Behandlung der gemengten Chloride mit Aether-Alkohol muss die alkalische Reaction durch einige Tropfen Salzsäure beseitigt werden, da Aetzlithion und kohlensaures Lithium in Aether-Alkohol unlöslich sind. Das gelöste Chlorlithium ist in schwefelsaures Lithium zu verwandeln (siehe oben). Der Gehalt an Lithium wird nach dieser Methode stets etwas zu hoch gefunden, sie ist aber sehr anwendbar, um aus einem Gemenge von Chlorlithium und viel Chlornatrium (auch Chlorkalium) ein lithiumreicheres Gemenge zu erhalten, um also gleichsam das Lithium zu concentriren.

Mayer sagt ausdrücklich, dass Chlorlithium beim Entwässern durch Erhitzen zersetzt werde, auch wenn Chlornatrium vorhanden sei. Danach kann also die Anwendung der indirecten Analyse auf die gewogenen, gemischten Chloride kein genaues Resultat geben. Demungeachtet hält Bunsen[4]) die Bestimmung des Lithiums aus dem Chlorgehalte des gewogenen Gemenges der beiden Chloride für genauer als andere Methoden der Bestimmung. Wie zu rechnen ist, ergibt sich aus S. 448; man hat begreiflich an die Stelle von $\frac{Cl}{K}$ zu setzen: $\frac{Cl}{Li}$. Bei sehr überwiegendem Gehalte des Gemenges an Chlornatrium muss zuvor durch Behandeln desselben mit Aether-Alkohol ein an Chlorlithium reicheres Gemenge dargestellt werden. Ist Chlorkalium neben Chlornatrium und Chlorlithium in dem Gemenge, so scheidet man das Chlorkalium durch Platinchlorid ab, beseitigt aus dem eingedampften Filtrate das Platin und dampft dann die Lösung von Chlornatrium und Chlorlithium ein. Oder man bestimmt

---

1) Ann. Chem. Pharm. **122**, 348. — 2) Pogg. Ann. **104**, 102. — 3) Pogg. Ann. **66**, 79; auch Jentsch, Das. **104**, 105. — 4) Ann. Chem. Pharm. **122**, 350.

das Gewicht des Gemenges der drei Chloride, ermittelt den Chlorgehalt durch salpetersaures Silber und fällt, nach Entfernung des Silbers durch Salzsäure, mittelst Platinchlorid das Chlorkalium. Das Gewicht des Chlorkaliums, abgezogen von dem Gewichte des Gemenges aller drei Chloride, ergibt das Gewicht des Chlornatriums und Chlorlithiums; der Chlorgehalt des Chlorkaliums, abgezogen von dem Chlorgehalte des Gemenges, ergibt den Chlorgehalt des Chlornatriums und Chlorlithiums. Man hat dann alle Daten für die Berechnung, nämlich das Gewicht von Chlornatrium und Chlorlithium und den Chlorgehalt dieses Gemisches.

Anstatt die indirecte Methode der Bestimmung auf die Chloride anzuwenden, ist von Otto vorgeschlagen worden, sie auf die Schwefelsäuresalze anzuwenden. Es ist dann so zu operiren, dass schwefelsaures Natrium und schwefelsaures Lithium resultirt, der Schwefelsäuregehalt des Gemenges zu bestimmen u. s. w. Für $\frac{Cl}{Na}$ und $\frac{Cl}{Li}$ kommt in diesem Falle $\frac{SO_3}{NaO}$ und $\frac{SO_3}{LiO}$ in die Formel und begreiflich gibt die Berechnung nicht die Menge des Natriums und Lithiums, sondern die Menge des Natrons und Lithions in den Schwefelsäuresalzen. Es ist jedoch dabei die Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum unzulässig, da das gefällte Baryumsulfat stets lithiumhaltig ist (Diehl). Durch Bleisalze wird reines (lithiumfreies) Bleisulfat abgeschieden.

Wenn man aus dem Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium das Chlorkalium durch Platinchlorid fällt, aus dem Filtrate das Platin fortschafft, das erhaltene Gemenge von Chlornatrium und Chlorlithium in Schwefelsäuresalz verwandelt und wägt, dann die Schwefelsäure durch essigsaures Blei, das überschüssige Bleisalz durch kohlensaures Ammonium beseitigt, die kohlensauren Alkalien in Chloride verwandelt, diese mit Aether-Alkohol behandelt, natürlich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, in dem Auszuge das Lithion als phosphorsaures Lithium bestimmt und dieses auf schwefelsaures Lithium berechnet, so wird die Menge des Lithiums genau bestimmt. Der Unterschied zwischen dem Gewichte des schwefelsauren Lithiums und des Gemenges aus diesem und schwefelsaurem Natrium ergibt dann die Menge des letzteren, woraus die Menge des Natriums zu berechnen ist.

Es mag hier daran erinnert werden, dass Chlorrubidium, Chlorcaesium, auch Chlorthallium, wenn sie neben Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium vorkommen, in den Niederschlag eingehen, welcher in der Lösung der gemengten Chloride durch Platinchlorid entsteht. Diese drei Chloride bilden, wie wir S. 255 gesehen haben, mit Platinchlorid schwerlösliche Doppelsalze, welche dem Kalium-Platinchlorid entsprechen, sich von diesem und untereinander nur durch hellere oder dunklere gelbe Farbe und durch den Grad der Schwerlöslichkeit unterscheiden.

Anhang zu den Alkalimetallen.

Ammonium.

Literatur: Dieselbe entspricht im Wesentlichen der des Ammoniaks (2. Abth., S. 78).

Formel: NH_4. — Zeichen: Am. — Atomgewicht des Radicals = 18. — In 100: Wasserstoff 22·2, Stickstoff 77·8.

Wie in der zweiten Abtheilung S. 111 u. f. bei Ammoniak erläutert worden ist, entstehen beim Zusammentreffen von Ammoniak und Säuren Salze, welche den Metallsalzen gleichen, den beim Zusammentreffen von basischen Metalloxyden und Säuren entstehenden Salzen. In diesen Salzen, den sogenannten Ammoniaksalzen, oder richtiger Ammoniumsalzen, befindet sich eine aus 4 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff zusammengesetzte Atomgruppe an der Stelle, welche in den Metallsalzen von den Metallen eingenommen wird. Die Atomgruppe NH_4 vertritt also ein Metall, kann die Rolle eines Elementes spielen, sie ist ein zusammengesetztes Radical, das wir Ammonium nennen und mit Am bezeichnen können. Die Ammoniumverbindungen gleichen am meisten den Verbindungen der Alkalimetalle, namentlich den Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen, mit denen sie isomorph sind; mit vollkommenem Rechte wird deshalb das Ammonium bei den Alkalimetallen abgehandelt; es erscheint in der That als zusammengesetztes Alkalimetall. Substituirt man in der Formel irgend einer Kaliumverbindung für Kalium den Atomencomplex NH_4, so erhält man die Formel der entsprechenden Ammoniumverbindung; z. B.:

Chlorkalium	KCl	Schwefelkalium	K_2S
Chlorammonium . . .	NH_4Cl	Schwefelammonium . .	$(NH_4)_2S$
Kaliumsulfhydrat . . .	KSH	Salpetersaures Kalium .	KNO_3
Ammoniumsulfhydrat .	NH_4SH	Salpetersaures Ammonium	NH_4NO_3

Noch deutlicher zeigt sich die Uebereinstimmung zwischen der Constitution beider Reihen, wenn man in den Formeln das Zeichen Am für Ammonium anwendet:

Chlorkalium	KCl	Schwefelkalium	K_2S
Chlorammonium . . .	$AmCl$	Schwefelammonium . .	Am_2S
Kaliumsulfhydrat . . .	KSH	Salpetersaures Kalium .	KNO_3
Ammoniumsulfhydrat .	$AmSH$	Salpetersaures Ammonium	$AmNO_3$

Die Ammoniumverbindungen sind, wie man sieht, ausgezeichnete Beispiele der Vertretung eines einfachen Körpers, eines einfachen Radicals,

eines Elementes, durch einen zusammengesetzten Körper, ein zusammengesetztes Radical.

Das Ammonium hat noch nicht im freien Zustande erhalten werden können; bei dem Versuche, es aus Verbindungen abzuscheiden, zerfällt es in Ammoniak und Wasserstoff [$(NH_4)_2$ gibt $2NH_3$ und H_2]. Auf welche Weise seine Verbindungen entstehen, ist a. a. O. ausführlich erläutert worden. Ammoniumsalze werden erhalten, wenn man Ammoniak mit Wasserstoffsäuren oder bei Gegenwart von Wasser mit Sauerstoffsäuren zusammenbringt.

Aus Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure z. B. wird Chlorammonium gebildet:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ oder } AmCl.$$

Der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure geht an das Ammoniak und verwandelt es in Ammonium, das sich mit dem Chlor zu einem Haloidsalze vereinigt.

Aus Ammoniak und Salpetersäure entsteht salpetersaures Ammonium:



$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 \text{ oder } AmNO_3.$$

Der Wasserstoff des Hydroxyls der Säure verwandelt das Ammoniak in Ammonium, welches an das Sauerstoffatom des Hydroxyls tritt, so dass salpetersaures Ammonium entsteht.

Das Resultat ist im letzteren Falle dasselbe, wenn wasserfreie Sauerstoffsäuren mit wasserhaltigem Ammoniak, mit Ammoniak und Wasser, zusammentreffen, aber es leuchtet ein, dass Ammoniumsalze der Sauerstoffsäuren nicht entstehen können beim Zusammenbringen von wasserfreiem Ammoniak und wasserfreien Sauerstoffsäuren. Aus trockenem Ammoniakgase, H_3N, und wasserfreier Schwefelsäure, SO_3, kann sich schwefelsaures Ammonium nicht bilden, weil es an dem Wasserstoffe und Sauerstoffe fehlt, die zur Bildung des Ammoniumsalzes erforderlich sind. Die beiden Körper wirken zwar auf einander, aber die entstehende Verbindung ist nicht schwefelsaures Ammonium, sondern eine Amidverbindung (2. Abth., S. 131).

Wie oben gesagt, ist das Ammonium noch nicht frei erhalten worden; sein metallischer Charakter lässt sich in den Salzen nicht wohl erkennen, aber es gibt eine Verbindung, in welcher derselbe sichtbar ist, das Ammonium-Amalgam.

Nachdem es Davy gelungen war, die metallischen Radicale der Alkalien mittelst der galvanischen Batterie abzuscheiden, unterwarfen Berzelius und Pontin, sowie gleichzeitig Seebeck, das Ammoniak der Einwirkung des galvanischen Stromes und erhielten, indem sie Quecksilber als negativen Pol anwandten, ein Amalgam, das dem Kalium-Amalgam ganz ähnlich war. Der Versuch kann auf die S. 56 beschriebene Weise ausgeführt werden. Man bringt in ein Platinschälchen, das mit dem negativen Pole einer Bunsen'schen oder anderen Batterie in Verbindung steht, etwas Quecksilber, giesst concentrirte Ammoniakflüssigkeit darüber und taucht in diese den Platindraht vom positiven Pole. Das Quecksilber schwillt an, wird dick, ohne den Metallglanz zu verlieren, verwandelt sich in ein Amalgam. Das Amalgam ist aber sehr unbeständig, zerfällt, sobald es aus dem Bereiche der galvanischen Wirkung kommt, in Quecksilber,

Ammoniak und Wasserstoff. Das Amalgam enthält also einen Körper, der reicher an Wasserstoff ist als das Ammoniak, und dieser Körper ist eben das Ammonium. Der Vorgang bei der Bildung des Amalgams erklärt sich auf folgende Weise. Es wird Wasser zerlegt, der Wasserstoff tritt am negativen Pole mit Ammoniak zu Ammonium zusammen, während der Sauerstoff am positiven Pole den Wasserstoff von einem anderen Theile Ammoniak zu Wasser oxydirt und den Stickstoff dieses Ammoniaks frei macht. Es entweicht deshalb während des Processes am positiven Pole Stickgas.

Ungleich leichter erfolgt die Bildung des Amalgams, wenn man in ein Stück angefeuchteten Salmiak (Chlorammonium) eine Vertiefung macht, in diese etwas Quecksilber bringt, das Salz auf ein, mit dem positiven Pole der galvanischen Batterie in Verbindung stehendes Platinblech legt, in das Quecksilber aber einen Platindraht taucht, welcher an dem negativen Pole der Batterie befestigt ist. Sowie die Batterie zu wirken anfängt, schwillt das Quecksilber an, indem es sich in das weiche, schwammige Amalgam verwandelt. Beschleunigt wird die Bildung des Amalgams, wenn das Quecksilber eine geringe Menge Natrium enthält, mit welchem dann das Chlor des Chlorammoniums in Verbindung tritt, während das Ammonium vom Quecksilber aufgenommen wird.

Auch ohne die galvanische Batterie lässt sich das Ammonium-Amalgam darstellen. Bringt man ein Amalgam von Natrium und Quecksilber, das ungefähr ein Procent von dem ersteren Metalle enthält, in eine gesättigte kalte Lösung von Salmiak oder in eine, in einem Stücke sublimirten Salmiaks gemachte und stark angefeuchtete Vertiefung, so vergrössert sich das Volumen des Natrium-Amalgams äusserst beträchtlich, indem es sich in Ammonium-Amalgam verwandelt. Das Natrium entzieht nämlich dem Chlorammonium das Chlor, das in Folge davon freigewordene Ammonium wird von dem Quecksilber aufgenommen:



$$Hg_n + 2\,Na + 2\,NH_4Cl = 2\,NaCl + (NH_4)_2, Hg_n$$ [1].

Wendet man statt eines Ammoniumsalzes das Salz eines durch organische Radicale substituirten Ammoniums, (2. Abth. S. 114) z. B. ein Trimethylaminsalz, $N(CH_3)_3HCl$, an, so entsteht nach Landolt [2]) kein Amalgam, nach Wetherhill [3]) wird jedoch ein solches bei Anwendung von oxalsaurem Methylamin erhalten.

Das Ammonium-Amalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, schwammig, metallglänzend. Es schwimmt auf Wasser, wenn es reich genug an Ammonium ist; aber auch dann ist das Gewicht des von dem Quecksilber aufgenommenen Ammoniums äusserst gering. In einem Gemenge aus starrer Kohlensäure und Aether erkältet, wird es, nach Grove, starr, dunkelgrau, fast schwarz auf dem Bruche, Gusseisen ähnlich, das einige Zeit an der Luft gelegen. Sobald es aus dem Bereiche des galvanischen Stromes kommt, zerfällt es, wie schon gesagt, in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff, und liefert bei dem Zerfallen 2 Volumen Ammo-

---

1) Böttger, J. f. pr. Chem. **1**, 302; **3**, 281. Zur Darstellung des Natrium-Amalgams erwärmt man etwas Quecksilber in einem Porzellanschälchen, gibt ein Stückchen Natrium dazu und drückt dies mittelst eines Glasstabes in das Quecksilber. Das Amalgam entsteht dann unter heftiger Reaction; man sei vorsichtig. — 2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 346. — 3) Sill. Am. J. [3] **1**, 369.

niakgas auf 1 Volumen Wasserstoffgas. Das mit Natrium-Amalgam bereitete Amalgam hält sich etwas länger, wegen eines Gehalts an Natrium. Auch unter Aether und Alkohol wird es auf gleiche Weise zersetzt.

Das Ammonium-Amalgam ist eine starke Stütze der Ammonium-Theorie; sein Auftreten bei der Elektrolyse des Salmiaks erklärt sich ebenso einfach, wie das Auftreten des Kaliums bei der Elektrolyse des Chlorkaliums.

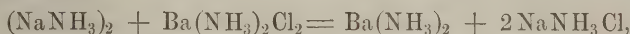
Von vielen Chemikern ist jedoch die Ansicht ausgesprochen, dass das Amoniumamalgam nur ein Metallschaum sei und Ammoniak und Wasserstoff nicht chemisch verbunden, sondern nur gelöst enthalte. Ausser seiner leichten Zersetzbarkeit spricht dafür der Umstand, dass das Ammoniumamalgam nicht, wie z. B. das Kaliumamalgam, die Salze von Silber, Kupfer oder Eisenoxyd zu reduciren vermag [1]); andererseits lässt die Thatsache, dass in dem Amalgam Ammoniak und Wasserstoff stets in dem constanten Volumverhältnisse von 2 : 1 enthalten sind und dass Quecksilber für sich weder Ammoniak noch Wasserstoffgas absorbirt, auf die Existenz einer chemischen Verbindung, $(NH_4)_2$, schliessen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass diese in dem Amalgam im gasförmigen Zustande enthalten ist. Unterwirft man nämlich das Amalgam einem wechselnden Drucke, so wechselt damit sein Volum im Einklange mit dem Mariotte'schen Gesetze. Bei zunehmendem Drucke nimmt es immer mehr eine spiegelnde Oberfläche an und sieht schliesslich bei dem grössten Drucke wie Quecksilber aus. Beim Nachlassen des Druckes nimmt es sein ursprüngliches Volum und Aussehen wieder an und bei Verminderung desselben vergrössert sich das Volum (Seely [2]). Nach Routledge [3]) ist z. B. die Volumänderung des Amalgams bei verschiedenen Druckbeträgen:

Volum des Hg im Amalgam ccm	Volum des Amalgams unter atmosphärischem Drucke (76·2 cm) ccm	Verstärkter Druck in cm Hg	Zugehöriges Volum des Amalgams ccm	Berechnetes Volum des Amalgams ccm [4])
14·5	21·0	152·4	18·0	17·9
24·4	36·2	152·4	31·6	30·9
10·4	18·0	186·3	14·7	13·7
23·8	42·2	102·6	38·8	38·5
23·8	42·0	201·5	32·2	31·6
23·8	36·2	149·5	32·6	30·6
29·2	39·5	198·9	34·4	33·4

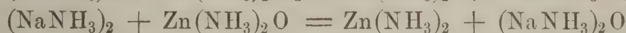
Die Alkalimetalle lösen sich, wie wir schon 2. Abth., S. 89 gesehen haben, in flüssigem Ammoniak, indem zuerst eine rothe, dann bei grösserem Ammoniakgehalte eine blaue Flüssigkeit entsteht, aus der beim Ver-

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 346. — [2]) Chem. News **21**, 265. — [3]) Chem. News **26**, 210. — [4]) Das heisst nach dem Mariotte'schen Gesetz berechnet.

dunsten des Ammoniaks das Alkalimetall unverändert zurückbleibt. Nach Seely[1]) werden hierbei die Alkalimetalle einfach gelöst, nach Weyl[2]) dagegen entsteht zuerst Kaliumammonium, $(KNH_3)_2$ oder $(K_2NH_2)_2$, so lange die Flüssigkeit roth erscheint, und dann, wenn sie durch einen Ueberschuss von Ammoniak eine blaue Farbe angenommen hat, Wasserstoffammonium, $(NH_4)_2$. Setzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Natrium und Chlorbaryum, Zinkoxyd, Kupfer-, Quecksilber- oder Silberchlorid der Wirkung des flüssigen Ammoniaks aus, so entstehen nach Weyl zuerst Verbindungen des Ammoniaks mit den genannten Oxyden oder Chloriden, dann rothes Natriumammonium, welches sich ohne Temperaturerhöhung im Laufe von 1 bis 2 Stunden mit jenen Verbindungen umsetzt. Die Farbe der Mischung geht dabei in Rubin- und Purpurroth über, ohne den Metallglanz zu verlieren, und zuletzt wird eine tiefblaue, metallglänzende Flüssigkeit erhalten. Diese enthält nach Weyl die dem Natriumammonium entsprechenden Baryum-, Zink-, Kupfer- u. s. w. Ammoniumverbindungen, $Ba(NH_3)_2$, $Zn(NH_3)_2$, $Cu(NH_3)_2$, welche sich entsprechend den Gleichungen:



$$(NaNH_3)_2 + Ba(NH_3)_2Cl_2 = Ba(NH_3)_2 + 2\,NaNH_3Cl,$$



$$(NaNH_3)_2 + Zn(NH_3)_2O = Zn(NH_3)_2 + (NaNH_3)_2O$$

bilden. Bei wenig erhöhter Temperatur zerfallen dieselben unter Abscheidung von Metall und lassen sich dann mit Ausnahme der Baryumverbindung nicht wieder regeneriren. Wendet man dabei als Chlorid Chlorammonium an, so entsteht nach Weyl Wasserstoffammonium, $(NH_4)_2$, d. h. freies Ammonium, welches sich in dem flüssigen Ammoniak mit tiefblauer Farbe löst. Dasselbe zersetzt sich schon nach einigen Stunden in Ammoniak und Wasserstoff, wobei die Flüssigkeit farblos wird. Auch bei Anwendung von schwefelsaurem Ammonium wird das Wasserstoffammonium erhalten, salpetersaures Ammonium dagegen führt Explosionen herbei.

Lässt man auf ein Gemenge von Kalium und Kaliumhydroxyd flüssiges Ammoniak einwirken, so zerfällt die anfangs entstehende Lösung von Kaliumammonium nach einigen Stunden unter Bildung von Ammoniak, Wasserstoff und Kaliumammoniumoxyd, $(KNH_3)_2O$. Letzteres bildet eine weisse, dichte, glimmerglänzende Masse, die an trockner Luft geruchlos ist, an feuchter Luft unter Entwickelung von Ammoniak zerfliesst. Mit Wasser zertheilt sie sich beim Schütteln zum weissen Pulver, welches sich allmälig unter Entwickelung von Ammoniak löst. Beim Erhitzen für sich entwickelt sich ebenfalls Ammoniak und es entsteht Kaliumamid und Wasser. Das Kaliumammoniumoxyd entsteht auch durch Ueberleiten von lufthaltigem oder feuchtem Ammoniak über Kalium bei 100° [3]).

Nach Meidinger[4]) existirt auch eine Legirung von Eisen und Ammonium. Wenn man nämlich eine Eisenoxydulsalzlösung (Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenchlorür), zu der man reichlich Salmiak gegeben hat, durch einen kräftigen galvanischen Strom zerlegt und wenn dabei der negative Pol aus einem Kupferdrahte besteht, so bildet sich auf diesem eine poröse, schwammige Ablagerung, die beim Trocknen

[1]) Chem. News **22**, 217; **23**, 169. — [2]) Pogg. Ann. **121**, 601; **123**, 350; Chem. Cent. 1864, 603; 1865, 55. — [3]) Ueber Quecksilberammoniumoxyd siehe Quecksilber, ammoniakalische Verbindungen desselben. — [4]) Chem. Centralbl. 1862, 78.

über Aetzkali lange Zeit nach Ammoniak riecht und in kochendem Wasser reichlich Wasserstoffgas entwickelt. Vielleicht liegt hier eine Legirung von Eisen und Ammonium vor. Der Gehalt an letzterem ist sehr gering, Meidinger fand in einer Probe nur 1½ Proc.

Salze des Ammoniums.

Chlorammonium. — Formel: NH_4Cl. — Moleculargewicht = 53·5. — In 100: NH_4 = 33·65, Cl = 66·35 oder NH_3 = 31·77, HCl 68·23. — Das Chlorammonium ist das unter dem Namen Salmiak bekannte Salz. Es schmeckt scharf salzig und löst sich in Wasser sehr reichlich; 1 Thl. bedarf 2·76 Thle. kaltes, nur wenig mehr als 1 Thl. kochendes Wasser, um gelöst zu werden. Nach Alluard[1]) lösen 100 Thle. Wasser bei:

0° . . .	28·40 Thle.	70° . . .	59·48 Thle.
10 . . .	32·84 „	80 . . .	63·92 „
20 . . .	37·28 „	90 . . .	68·36 „
30 . . .	41·72 „	100 . . .	72·80 „
50 . . .	50·60 „	110 . . .	77·24 „
60 . . .	55·04 „		

des Salzes. Das specifische Gewicht der bei 15° gesättigten Lösung ist nach Michel und Kraft[2]) 1·0752. Bei verschiedenem Procentgehalte ist das specifische Gewicht nach Gerlach[3]) (bei 15°) und nach Schiff[4]) (bei 19°):

Procente NH_4Cl	Specifisches Gewicht	
	nach Gerlach	nach Schiff
5	1·0158	1·0145
10	1·0308	1·0293
15	1·0452	1·0438
20	1·0593	1·0579
25	1·0730	1·0714
26·197[5])	1·0760	—

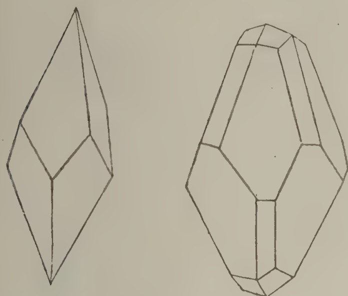
Beim Lösen in kaltem Wasser entsteht beträchtliche Kälte. 30 Thle. desselben mit 100 Thln. Wasser von 13° gemischt erniedrigen die Temperatur auf —5·1° (Rudorf). Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt nach Alluard unter 0·768 m Druck bei 115·8°. In Weingeist ist es um so weniger löslich, je stärker derselbe ist. 100 Thle. vom specifischen Gewichte 0·939 lösen bei 8° 12·6, bei 56° 30·1 Thle. (Gerardin[6]). Aus

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 292. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **41**, 471. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1859, 42. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 74. — [5]) Gesättigte Lösung. — [6]) Ann. chim. phys. [4] **5**, 129.

der wässerigen Lösung krystallisirt es in kleinen Octaëdern, die sich aneinanderreihen und federartige Formen bilden. Man kann die Entstehung dieser Formen sehr schön unter dem Mikroskope beim Verdunsten eines kleinen Tropfens seiner Lösung beobachten. Auch in Würfeln und Trapezoëdern tritt es auf (Fig. 109). Das specifische Gewicht ist nach Kopp 1·50, nach Schroeder 1·522. Bei mässig hoher Temperatur verdampft es, der Dampf wird beim Abkühlen zu einem lockeren Pulver, den Salmiakblumen, verdichtet, wenn er sich mit kalter Luft mischt, also in geräumigen Sublimirgefässen, andernfalls zu einem faserig krystallinischen, durchscheinenden, gleichsam geschmolzenen Sublimate.

Fig. 109.



Gleiche Volumina Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung zu Salmiak. Es lässt sich dies auf einfache Weise durch folgenden Versuch zeigen. Man nimmt zwei gleich grosse Cylinder, deren oberer Rand gut abgeschliffen ist, so dass sie vollkommen aufeinander passen, füllt den einen mit trocknem Salzsäuregase, den anderen mit trocknem Ammoniakgase [1]), bedeckt beide, nachdem man die Ränder vorher mit etwas Fett bestrichen hat, mit gut schliessenden, mattgeschliffenen Glasplatten, stellt den mit dem Salzsäuregase gefüllten Cylinder umgekehrt auf den anderen und zieht dann die beiden Glasplatten nach einander vorsichtig ab. Die Gase diffundiren und vereinigen sich zu Salmiak, welcher sich in Gestalt eines weissen Krystallmehles hauptsächlich in der Nähe der Berührungsstelle beider Cylinder absetzt. Die Vereinigung geschieht, wie gesagt, unter starker Wärmeentwickelung, beide Cylinder werden in Folge des im Inneren entstandenen luftleeren Raumes durch den Luftdruck fest aufeinander gehalten.

Auch in anderer noch einfacherer Weise lässt sich die Bildung von Salmiak demonstriren. Man stellt auf eine mattgeschliffene Glasplatte ein möglichst flaches, mit recht concentrirter Salzsäure gefülltes Gefäss, über dieses ein anderes, welches eine ebenfalls concentrirte Ammoniakflüssigkeit enthält; das Ganze überdeckt man mit einer gut schliessenden Glasglocke. Beide Flüssigkeiten geben ihre Gase ab, diese vereinigen sich zu Salmiak, welcher auf der inneren Fläche der Glocke eine schöne federartige Krystallisation bildet.

Nach L. Troost [2]) lassen sich Ammoniak und Salzsäure unter gewissen Bedingungen auch in anderen Verhältnissen, wie zu gleichen Molecülen, vereinigen. Bringt man aus trocknem Ammoniakgase und trock-

---

[1]) Da das Ammoniakgas leichter ist als die atmosphärische Luft, so muss man den Cylinder, welchen man mit demselben füllen will, mit seiner Oeffnung nach unten halten; man lässt die Gasleitungsröhre bis an den Fuss in den Cylinder hineinragen. Beim Füllen des anderen Cylinders mit Chlorwasserstoffsäuregas leitet man, umgekehrt, das Gas bis auf den Boden des aufrechtstehenden Cylinders. — [2]) Compt. rend. 88, 578.

nem Salzsäuregase erhaltenes Chlorammonium in einem verschlossenen Gefässe mit einem grossen Ueberschusse von trocknem Ammoniak bei verschiedenen niederen Temperaturen zusammen, so entsteht zuerst die Verbindung $HCl, 4NH_3$. Dieselbe schmilzt bei $+ 7^0$ und zeigt bei derselben Temperatur eine constante Dissociationsspannung, ihre Krystalle wirken auf das polarisirte Licht, gehören daher nicht dem regulären Systeme an. Die zweite Verbindung enthält auf 1 Mol. HCl 7 Mol. NH_3 und schmilzt bei $- 18^0$.

Der Salmiak findet sich in geringer Menge in vulkanischen Gegenden (am Aetna, Vesuv u. s. w.) als Fumarolenproduct auf der Oberfläche der Lava. Auch in einigen thierischen Secreten und Excreten, im Speichel, Magensafte, Thränen u. s. w. kommt er in kleinen Quantitäten vor.

In früherer Zeit wurde der Salmiak vorzüglich aus Aegypten zu uns gebracht, wo man ihn durch Sublimation aus dem Russe vom Verbrennen des Kameelmistes bereitete. Der Mist dient dort bekanntlich als Brennmaterial. Der Salmiak ist theils schon gebildet in dem Miste vorhanden (vorzüglich aus dem Harne herrührend), theils entsteht er beim Verbrennen aus den stickstoffhaltigen Substanzen (Harnstoff, Harnsäure u. a. m.) und Chloriden, welche darin enthalten sind. Lemaire gibt an, dass nur der Russ des Mistes von Thieren, welche Salzpflanzen fressen, Salmiak liefere. Der ägyptische Salmiak besass in der Regel eine grauweisse Farbe.

Jetzt bereitet man den Salmiak aus den wässerigen Flüssigkeiten, welche durch trockne Destillation von Horn, Klauen, Leder, Haaren, bei der Darstellung der Kohle für die Blutlaugensalzfabrikation, von Knochen, bei der Darstellung von Knochenkohle, von Steinkohlen, bei der Leuchtgasbereitung gewonnen werden, den sogenannten Theerwässern, welche hauptsächlich kohlensaures Ammonium, aber auch Schwefelammonium, Cyanammonium, essigsaures Ammonium und viel Brenzöl enthalten, sowie aus Harn, in welchem durch längeres Stehenlassen, durch Fäulniss, aus dem Harnstoffe kohlensaures Ammonium entstanden ist.

Der Wege, die Ammoniumverbindungen dieser Flüssigkeiten in Salmiak zu verwandeln und diesen zu gewinnen, gibt es sehr viele. Welcher von diesen Wegen eingeschlagen wird, hängt von der Beschaffenheit der Flüssigkeiten, von der Reinheit, welche das Fabrikat haben soll, und von Fabrikverhältnissen ab. Für alle Fälle gilt, dass Salmiak und Lösungen desselben nicht mit Eisen in Berührung kommen dürfen, dass nur Gefässe von Blei, Steinzeug, Glas, Holz anwendbar sind.

Seitdem die Gasbeleuchtung sich so ausserordentlich verbreitet hat, ist das Theerwasser der Gasfabriken, das Gaswasser, das Hauptmaterial für die Bereitung von Salmiak (und schwefelsaurem Ammonium) geworden. Der Gehalt der Steinkohlen an Stickstoff ist zwar klein und nicht aller Stickstoff derselben wird bei der trocknen Destillation in Ammoniak verwandelt, aber die Menge der Steinkohlen, welche zur Gasbereitung dient, ist höchst bedeutend, beträgt allein in London jährlich an 20 Millionen Centner. Hofmann, welcher den Stickstoffgehalt der Kohlen zu durchschnittlich 0·75 Proc. setzt und annimmt, dass $^1/_3$ davon als Ammoniak resultire, berechnet, dass das Gaswasser der Londoner Leuchtgasanstalten jährlich gegen 200 000 Centner Salmiak zu liefern vermöge (vergl. 2. Abth., S. 107).

Alle die oben aufgeführten Ammoniumverbindungen des Gaswassers, das kohlensaure Ammonium, Schwefelammonium, Cyanammonium u. s. w., werden durch Salzsäure in Salmiak verwandelt, unter Entwickelung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure u. s. w. Da aber das Gaswasser verhältnissmässig nur wenig dieser Verbindungen enthält, so entsteht durch Neutralisiren desselben mit Salzsäure, wobei das entweichende Schwefelwasserstoffgas sehr lästig ist, eine nur sehr verdünnte Lösung von Salmiak, deren Verdampfung, um festes Salz zu gewinnen, eine bedeutende Menge Heizmaterial in Anspruch nimmt. Man operirt deshalb auf andere Weise, auf eine Weise, welche zugleich ein reineres Fabrikat liefert und die Umgebung nicht belästigt. Sie gründet sich darauf, dass Kalk aus den Ammoniumverbindungen Ammoniak entwickelt. Man erhitzt das Gaswasser unter Zusatz von Kalkmilch in grossen eisernen Dampfkesseln, lässt das entweichende, mit Wasserdampf beladene Ammoniakgas durch gekühlte Röhren gehen, um den Wasserdampf zu verdichten, und dann in Salzsäure treten, die sich in einem mit Blei ausgeschlagenen hölzernen Kasten befindet, bis dieselbe neutralisirt ist. Noch zweckmässiger wendet man zwei Kessel an, die so gestellt sind, dass der Inhalt des einen, höher liegenden, in den anderen, tiefer liegenden, abgelassen werden kann. Beide Kessel enthalten die Mischung aus Gaswasser und Kalkmilch; aus dem unteren werden die Dämpfe in den oberen geleitet, wo sie, nachdem der Inhalt zum Sieden gekommen ist, die Entwickelung ammoniakreicherer Dämpfe veranlassen. Ist aus dem unteren Kessel das Ammoniak vollständig ausgetrieben, was man mittelst eines Probehahns erkennt, so lässt man die Flüssigkeit aus diesem Kessel abfliessen, speist den Kessel mit der Flüssigkeit des anderen Kessels und diesen mit Gaswasser und Kalkmilch. In dieser Weise geht es fort. Der obere Kessel wird entweder gar nicht, oder von der Feuerluft des unteren Kessels mässig erhitzt.

Die entstandene Salmiaklösung ist sehr concentrirt, sie gibt, in Bleipfannen eingedampft und eingetrocknet, krystallinischen, von brenzlichen Stoffen fast freien Salmiak, dessen übrige Reinheit von der Reinheit der angewandten Salzsäure abhängig ist. Ein reineres Präparat wird erhalten, wenn man die Lösung hinreichend verdampft und aus derselben das Salz krystallisiren lässt, die Mutterlauge aber zu einem unreinen Salze verarbeitet. Selbstverständlich kann dem Verdampfen der Lösung noch die Behandlung mit frisch geglühter Kohle vorangehen.

Meistens wird aber aus dem durch Eindampfen oder Krystallisiren gewonnenen Salmiak sublimirter Salmiak dargestellt, der in Gestalt von farblosen, durchscheinenden, faserig krystallinischen, concav-convexen Broden in den Handel kommt. Die Sublimation ist nämlich das kürzeste und sicherste Verfahren, ein vollkommen reines Fabrikat zu erhalten. Am häufigsten geschieht die Sublimation in geräumigen Glaskolben (Glasballons) mit sehr kurzem, abgesprengtem Halse, welche in Sandcapellen stehen, von denen 16 oder 24 in zwei oder mehreren Reihen neben einander sich befinden. Die von dem Capellenofen abziehende Feuerluft dient gewöhnlich noch zum Erhitzen einer Bleipfanne, ehe sie in den Schornstein tritt, und diese Pfanne wird zum vollständigen Austrocknen des zu sublimirenden Salmiaks benutzt. Nachdem man die Kolben mit Salmiak beschickt hat, werden sie eingesetzt, mit Sand umschüttet und

durch nach und nach verstärktes Feuer so erhitzt, dass aus der Mündung der Kolben Salmiakdämpfe entweichen, welche die Luft aus den Kolben verdrängen und die letzte Spur Feuchtigkeit wegführen. Dann bedeckt man die Mündung der Kolben mit einer Bleiplatte, entfernt den Sand von der oberen Wölbung, damit sich der Salmiak hier anlegen kann, und sorgt nun für gehörige Regelung der Temperatur. Die Bleiplatten dürfen nicht zu fest auf die Mündung backen, und man hat dahin zu sehen, dass sich die Mündung nicht verstopfe. Ein spitzer Meissel aus hartem Holze dient eventuell die drohende Verstopfung zu beseitigen. Nach beendeter Sublimation ersetzt man die Bleiplatten durch Pfropfen von Holz oder Salmiak und lässt langsam erkalten. Beim Erkalten reissen die Kolben in Folge der ungleichen Zusammenziehung des Glases und Salmiaks; man hebt den oberen Theil der Kolben mit den Salmiakbroden ab, wobei man mit einem hölzernen Hammer nachhilft; nach vollständiger Abkühlung löst sich das Glas leicht vom Salmiak ab. Was in den Kolben unsublimirt zurückbleibt, wird zu einer folgenden Sublimation benutzt.

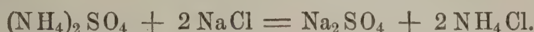
Da bei der Sublimation in Glas die Kolben stets verloren gehen, so hat man andere, aus zwei Theilen bestehende Sublimationsvorrichtungen versucht. Der untere Theil ist eine thönerne Schale (Capelle), mittelst Thon in eine eiserne Schale von entsprechender Form gekittet, oder aber er ist eine gusseiserne, emaillirte Schale; der obere Theil ist eine Haube von Steinzeug, Blei oder Gusseisen, von der Gestalt der Salmiakbrode, in der Mitte mit einer Oeffnung. Der Rohsalmiak wird in die Schale gedrückt, dann wird so lange erhitzt, bis alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, hierauf erst wird die Haube mit Lehm aufgekittet und die Sublimation durch verstärktes Feuer bewerkstelligt. Auch hier muss man, begreiflich, die Oeffnung in der Haube offen erhalten.

Wenn der zu sublimirende Salmiak nicht hinreichend rein ist, um ein farbloses Sublimat zu geben, so bedeckt man denselben in den Sublimirgefässen mit einer Schicht Pulver von gut ausgeglühter Kohle, mengt auch wohl demselben noch Kohle bei. Wird dann bei der Sublimation anfangs nicht vorsichtig erhitzt, so resultiren die Salmiakbrode schwärzlich auf der oberen convexen Fläche von emporgerissenem Kohlenstaube. Man beseitigt die gefärbte Schicht durch Abhobeln oder mittelst eines ringförmigen Messers.

Eine sehr störende Verunreinigung des Rohsalmiaks ist die Verunreinigung mit Eisenchlorid, z. B. von eisenhaltiger Salzsäure; das Chlorid sublimirt mit auf, der Salmiak erhält gelbe Stellen. Calvert empfiehlt, dem zu sublimirenden Salmiak 5 Proc. sauren phosphorsauren Calciums oder 3 Proc. phosphorsauren Ammoniums beizumengen, oder besser, die Lösung desselben mit der entsprechenden Menge sauren phosphorsauren Calciums einzudampfen; das Eisen soll dann bei der Sublimation als phosphorsaures Eisenoxyd zurückbleiben. Am besten wird es immer sein, eisenfreie Salzsäure zu verwenden und Eisen überhaupt bei dem ganzen Processe auszuschliessen, wie es oben gesagt wurde.

Anstatt das aus dem Gaswasser durch Kalk entwickelte Ammoniak in Salzsäure zu leiten und so unmittelbar Salmiak darzustellen, lässt man das Ammoniak auch wohl in verdünnte Schwefelsäure treten, um zunächst schwefelsaures Ammonium zu erhalten, und verarbeitet dann dies auf Salmiak. Die Verarbeitung kann auf trocknem und nassem Wege ge-

schehen. Man mengt das schwefelsaure Ammonium mit Kochsalz zu gleichen Aequivalenten [2 Mol. NaCl auf 1 Mol. $(NH_4)_2SO_4$] und unterwirft das gut ausgetrocknete Gemenge der Sublimation; es erfolgt Umsetzung zu Salmiak, welcher sublimirt, und schwefelsaures Natrium, das zurückbleibt:



$$(NH_4)_2SO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + 2\,NH_4Cl.$$

Oder man versetzt die Lösung des schwefelsauren Ammoniums mit dem Kochsalze und verdampft; es scheidet sich schwefelsaures Natrium aus, das man aus der Pfanne herauskrückt, aus der Flüssigkeit krystallisirt dann der Salmiak [1]). Man dampft auch wohl diese Flüssigkeit ein und drückt den zurückbleibenden Salmiak in Zuckerhutformen. Dem auf diese Weise erhaltenen krystallisirten Salmiak muss selbstverständlich Kochsalz und Glaubersalz anhängen und in dem durch Eindampfen gewonnenen Präparate müssen sogar reichliche Mengen von diesen Salzen vorkommen. Beide liefern durch Sublimation reinen Salmiak.

Die Bereitung des Salmiaks durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Ammonium und Kochsalz schreibt sich aus der Zeit her, wo die Salzsäure noch nicht so billig war, als sie jetzt ist. Sie kann auch jetzt noch zweckmässig sein, wenn eisenfreie Salzsäure nicht zu Gebote steht; man wird dann am besten wohl die Zerzetzung auf nassem Wege ausführen, so weit als rathsam die bleibende Lauge eindampfen und den zurückbleibenden unreinen Salmiak sublimiren. Das schwefelsaure Natrium wird entweder auf Glaubersalz verarbeitet oder es dient zur Glasfabrikation oder Sodafabrikation.

Das Theerwasser der Blutlaugensalzfabriken und Knochenkohlenfabriken, früher das gewöhnliche Material zur Bereitung von Salmiak, ist weit reicher an Ammoniumverbindungen, namentlich kohlensaurem Ammonium, als das Gaswasser, das Theerwasser der Gasfabriken, aber es ist auch weit mehr beladen mit den höchst widrig riechenden Theeren, was die Darstellung von reinem Salmiak aus denselben sehr erschwert. Ausser dem Theer und dem Theerwasser wird bei der trocknen Destillation der oben aufgeführten thierischen Substanzen (des Horns, der Klauen, des Leders u. s. w.) in den Blutlaugensalzfabriken und der Knochen in den Knochenkohlenfabriken (Beinschwarzfabriken) in den Condensationsvorrichtungen auch noch festes kohlensaures Ammonium erhalten, von welchem die von Theer sehr durchdrungenen Antheile, welche sich nicht unmittelbar zur Bereitung von kohlensaurem Ammoniak eignen (siehe dies), in dem Theerwasser gelöst und mit auf Salmiak verarbeitet werden. Man operirt hierbei ebenfalls entweder so, dass unmittelbar Salmiak entsteht, oder dass erst schwefelsaures Ammonium resultirt, welches man dann auf oben angegebene Weise in Salmiak verwandelt.

Wird das Theerwasser mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so ist dafür zu sorgen, dass die sich entwickelnden höchst übelriechenden Gase die Umgebung nicht belästigen. Bei der Neutralisation scheidet sich ein Theil des in der alkalischen Flüssigkeit gelösten Theers ab und wird durch Abschöpfen, Coliren oder auf andere Weise entfernt. Die aus der Salzlösung nach dem Verdampfen derselben an-

[1]) Vergl. hierüber Schiff. Ann. Chem. Pharm. **114**, 72.

schiessenden Krystalle sind meistens ganz dunkel gefärbt und lassen sich auch nicht durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lösung mit Kohle rein erhalten. Besser gelingt die Reinigung noch bei dem schwefelsauren Ammonium, als bei dem Salmiak. Man zerstört und verjagt daher wohl die färbenden und riechenden Stoffe durch einen vorsichtig geleiteten Röstprocess, entweder in einer Pfanne oder in einem Flammenofen. Der Rückstand gibt dann, mit Wasser ausgelaugt, eine Lösung, welche, nachdem sie, wenn erforderlich, mit Kohle behandelt ist, reinere Salze liefert.

Anstatt durch Salzsäure und Schwefelsäure kann die Umwandlung der Ammoniumverbindungen des Theerwassers in Salmiak oder schwefelsaures Ammonium auch noch auf andere Weise bewerkstelligt werden. Vermischt man das Theerwasser mit einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, z. B. mit der Mutterlauge mancher Salinen oder des Meerwassers, so setzt sich das kohlensaure Ammonium mit diesen Salzen um zu Salmiak, kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium. — Gibt man zu dem Theerwasser eine Lösung von Manganchlorür (Rückstand von der Chlorentwickelung), so erfolgt Umsetzung des kohlensauren Ammoniums und des Chlorürs zu Salmiak und kohlensaurem Manganoxydul, zugleich auch Umsetzung des Schwefelammoniums und Cyanammoniums und des Chlorürs zu Salmiak, Schwefelmangan und Mangancyanür. Die gleichzeitige Anwendung von etwas Manganchlorür (oder Eisenchlorür), neben Chlorcalcium und Chlormagnesium ist deshalb jedenfalls rathsam. — Wird dem Theerwasser Gyps (schwefelsaures Calcium) zugegeben, oder lässt man das Wasser wiederholt durch eine Lage Gyps fliessen, so findet Umsetzung dieses Salzes und des kohlensauren Ammoniums zu schwefelsaurem Ammonium und kohlensaurem Calcium statt. — Wendet man statt des Gypses eine Lösung von Eisenvitriol an, so wirkt dieser wie Manganchlorür, nur dass begreiflich schwefelsaures Ammonium entsteht; es scheiden sich kohlensaures Eisenoxydul, Schwefeleisen, Eisencyanür aus. Auch bei der Anwendung von Gyps ist deshalb ein Zusatz von Eisenvitriol zweckmässig.

Bei der Zersetzung des Theerwasser durch das eine oder andere der vorstehend aufgeführten Salze wird das Auftreten übelriechender Gase vermieden und die resultirenden Lösungen von Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium sind reiner als die Lösungen, welche durch Neutralisiren des Wassers mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten wurden. Die sich ausscheidenden unlöslichen Verbindungen, die Niederschläge, wirken nämlich als Reinigungsmittel, binden einen Theil der färbenden und riechenden Substanzen. Die weitere Reinigung der aus der Lösung gewonnenen Salze geschieht wie oben angegeben; ebenso ist über die Bereitung von sublimirtem Salmiak aus dem Rohsalmiak, dem nichts Wesentliches hinzuzufügen, was S. 479 darüber gesagt wurde. Da der Rohsalmiak aus dem Theerwasser der Blutlaugensalzfabriken und Beinschwarzfabriken unreiner ist, als der aus dem Theerwasser der Gasfabriken, so mischt man demselben vor der Sublimation stets Kohle (am besten Hornkohle) bei und bedeckt ihn in den Sublimirgefässen mit einer starken Schicht Kohle.

Der Harn hat seine frühere Bedeutung als Material für die Salmiakfabrikation verloren. Er enthält nur geringe Mengen von Ammoniumsalzen, aber durch Fäulniss, beim Stehen, bildet sich kohlensaures Ammo-

nium aus dem Harnstoff, der zu mehreren Procenten darin vorkommt. In einer Düngerfabrik bei Paris, wo man die Excremente aus der Stadt verarbeitet, wird der flüssige Antheil derselben, nachdem er längere Zeit gestanden, mit Kalkmilch destillirt, wie es oben für das Gaswasser beschrieben ist. Das Ammoniakgas wird in Schwefelsäure geleitet, um schwefelsaures Ammonium zu erhalten, das aber nicht zur Salmiakfabrikation dient, sondern als Düngemittel verwerthet wird.

Dem vollkommen weissen, sublimirten Salmiak in Broden ist der Stempel der Reinheit aufgedrückt, er ist stets vollkommen rein; der krystallisirte oder krystallinische Salmiak des Handels kann eben so rein sein, er kann aber auch nicht unbedeutende Mengen von Kochsalz und schwefelsaures Natrium enthalten. Dies ist der Grund, weshalb von Denen, welche die Prüfung des Salmiaks auf seine Reinheit nicht verstehen, der sublimirten Waare der Vorzug gegeben wird. Es verhält sich mit dem Salmiak wie mit der krystallisirten und der calcinirten Soda. Bedarf man für einen Zweck des gepulverten Salmiaks, so hat die Verwendung des Salmiaks in Broden Unbequemlichkeit, weil sich derselbe wegen seiner Zähigkeit nur schwierig pulverisiren lässt und dazu nur Reibschalen von Porzellan, oder vollkommen reine, etwas erwärmte eiserne Mörser anwendbar sind (siehe unten). Man verwandelt deshalb den sublimirten Salmiak dadurch in pulvrigen Salmiak, dass man ihn in Porcellanschalen in heissem Wasser löst und die Lösung verdunsten lässt, wobei er als krystallinisches Pulver zurückbleibt. Sehr zu beachten ist der Vorschlag Calvert's, den Salmiak bei der Sublimation dadurch in einen krystallinischen Staub zu verwandeln, dass man sie in Thonröhren ausführt und den Dampf in Condensationskammern leitet, deren Wände mit möglichst eisenfreien Steinen bekleidet sind. Der Salmiakdampf wird so zu Salmiakblumen (S. 477) verdichtet, wie der Schwefeldampf zu Schwefelblumen.

Reiner Salmiak ist vollkommen farblos und geruchlos. Schwärzliche, graue oder gelbliche Farbe deuten auf vorhandene Kohle, auf Empyreuma, Eisenchlorid. Er verdampft im Platinlöffel vollständig, ein etwa bleibender Rückstand ist auf Kochsalz (Chlornatrium) und schwefelsaures Natrium zu prüfen, durch Silbersalz und Baryumsalz. Die Lösung wird weder durch Blutlaugensalz noch Schwefelammonium gefärbt (Eisen, Kupfer u. s. w.).

Der Salmiak erleidet sehr ausgedehnte Anwendung. Er ist ein geschätztes Arzneimitttel; er dient zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit und des kohlensauren Ammoniums; zum Fällen des Platins aus Lösungen, zu Kältemischungen, beim Löthen und Verzinnen, wo er als Lösungsmittel für die Oxyde und als Reductionsmittel wirkt, und wird in der Färberei, auch wohl als Dünger benutzt. Dass er nicht für jede dieser Verwendungen völlig rein zu sein braucht, dass man vielmehr für manche Zwecke den Rohsalmiak anwenden kann, versteht sich von selbst.

Die Dampfdichte des Salmiaks ist von Bineau [1]) zu 0·89 bestimmt und danach nur die Hälfte der berechneten (1·847). Deville und Troost [2]) fanden dieselbe bei 350⁰ = 1·01 [3]), bei 1040⁰ zu 1·00. Es rührt dies daher,

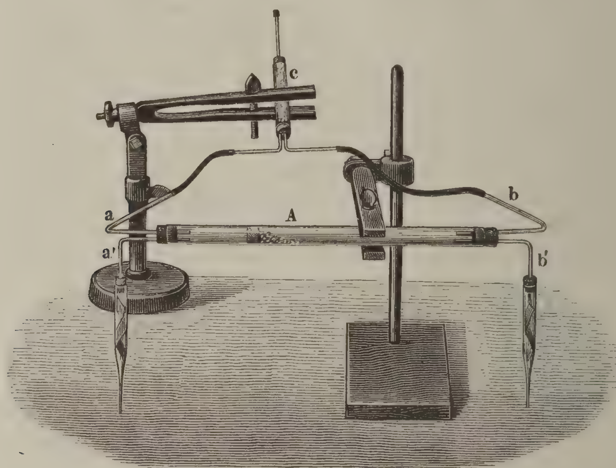
[1]) Ann. chim. phys. **68**, 416. — [2]) Compt. rend. **49**, 239; **56**, 891; Ann. Chem. Pharm. **113**, 42; **127**, 274. — [3]) Aus dieser Zahl ergibt sich, dass der Salmiakdampf bei 350⁰ aus 17·2 Proc. Salmiakdampf und 82·8 Proc. Ammoniak- und Salzsäuregas bestand (Wanklyn, Phil. Mag. [4] **29**, 112).

dass der Salmiak nicht unzersetzt verdampft, sondern beim Verdampfen in gleiche Volumina Ammoniakgas und Chlorwasserstoff zerfällt, dass er sich dissociirt.

Pebal[1]) zeigte, dass sich diese Dissociation durch einen Versuch beweisen und veranschaulichen lasse, der auf dem verschieden schnellen Durchgehen der Gase durch poröse Scheidewände beruht, auf der verschiedenen Diffusion der Gase (siehe im ersten Theile). Einen einfacheren Apparat für diesen Versuch hat Than[2]) construirt; Fig. 110 ist eine Abbildung desselben.

Die 2·3 cm weite, etwa 20 cm lange Glasröhre *A* ist durch eine etwa 5 mm dicke poröse Scheidewand (ein Diaphragma) von Asbest in

Fig. 110.



zwei ungleiche Abtheilungen getheilt. Man bildet die Scheidewand in der Röhre, indem man den Asbest zwischen zwei Holzstäben presst. In die grössere Abtheilung der Röhre sind einige Stückchen Salmiak, neben die Scheidewand, gebracht. Durch die Röhren *ab* können Wasserstoffgas oder Stickgas, die durch die Trockenröhre *c* gegangen sind, und aus einem Entwickelungsapparate oder Gasbehälter kommen, in die beiden Abtheilungen der Röhre *A* geleitet werden. An den absteigenden Röhren *a'* und *b'* sind unten weitere Röhren befestigt, von der Gestalt, wie die Abbildung zeigt. In der zu *a'* gehörenden Röhre befindet sich eine Spirale von feuchtem, geröthetem Lackmuspapier, in der zu *b'* gehörenden Röhre eine Spirale von feuchtem, blauem Lackmuspapier.

Lässt man nun Wasserstoffgas oder Stickgas durch den Apparat gehen und erhitzt man durch einen Bunsen'schen Gasbrenner oder eine Lampe den Salmiak bis zum lebhaften Verdampfen, so wird das rothe Lackmuspapier blau und das blaue Lackmuspapier roth, ein Beweis, dass Ammoniakgas überwiegend durch die Scheidewand hindurchgeht, dass

[1]) Ann. Chem. Pharm. **123**, 199. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **131**, 129. Einen noch einfacheren Apparat beschreibt Tommasi, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 353.

also der Salmiak beim Verdampfen in Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas zerfällt.

Than hat ausserdem durch einen directen Versuch gezeigt, dass Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas, wenn sie bei einer Temperatur von 350° C. zusammentreffen, sich nicht zu Salmiak vereinigen, dass nämlich dabei keine Veränderung des Volums und keine auffallende Erhöhung der Temperatur stattfindet. Durch diesen Versuch ist ein früher von Deville[1]) angestellter Versuch, der das Gegentheil beweisen sollte, bedeutungslos geworden.

Es ist eine alte Erfahrung, dass eine Lösung von Salmiak, wie die Lösung anderer Ammoniumsalze, beim Kochen sauer wird. — Diese Erscheinung beruht nach Fittig[2]) ebenfalls auf Dissociation des Salmiaks; eine geringe Menge desselben zerfällt in wässeriger Lösung in Ammoniak und Salzsäure, von welchen die erstere Verbindung mit den Wasserdämpfen entweicht. Nach Dibbits[3]) zerfallen in dieser Weise bei 100° 0·062 Proc. des gelösten Salmiaks. Leeds[4]) konnte durch Alizarinpapier, welches alkalische Reaction durch scharfen Uebergang von Gelb zu Roth anzeigt, constatiren, dass der Dampf einer Salmiaklösung von 10·60 Proc. NH_4Cl schon bei 37° stark alkalisch war.

Der Salmiak zeigt eine grosse Neigung, mit anderen Chloriden sich zu verbinden, so z. B. mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Eisenchlorid. Selbst Erzmetalloxyde, z. B. Eisenoxyd, Kupferoxyd, zersetzen den Salmiak theilweise, es wird Wasser gebildet, Ammoniak entweicht und es entstehen Metallchloride, welche sich mit dem Salmiak zu Doppelchloriden verbinden:



$$\overset{\shortparallel}{M}O + 2\,NH_4Cl = \overset{\shortparallel}{M}Cl_2 + H_2O + 2\,NH_3.$$

Auch manche Metalle wirken auf den Salmiak in höherer Temperatur zersetzend (z. B. Eisen), indem sie zu Chlorür werden, unter Freiwerden von Ammoniak und Wasserstoff. Aus diesem Grunde muss man beim Pulverisiren und beim Auflösen des Salmiaks Metallgefässe möglichst vermeiden.

Bromammonium, NH_4Br. — Wird Brom zur Ammoniakflüssigkeit gegeben, so entsteht Bromammonium unter Entweichen von Stickgas:



$$4\,NH_3 + 3\,Br = 3\,NH_4Br + N.$$

Aus der Lösung schiesst das Salz beim Verdampfen in langen, farblosen Säulen an. Es lässt sich sublimiren. An der Luft wird es gelblich und sauer.

Das specifische Gewicht desselben ist bei 3·9° nach Schröder 2·379, nach Eder[5]) bei 15° 2·327, das des sublimirten 2·3394, das des Dampfes bei 440° = 1·67, bei 860° = 1·71 (Deville und Troost[6]). Der Dampf besteht also aus Molecülen HBr und NH_3. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Nach Eder bedarf 1 Thl. des Salzes bei

10° . . .	1·51 Thle.	50° . . .	1·06 Thle.
16 . . .	1·39 „	100 . . .	0·78 „
30 . . .	1·23 „		

Wasser zur Lösung.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **127**, 108. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 189. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 820. — [4]) Sill. Am. J. 1874 [3] **7**, 197. — [5]) Wien. Akad. Ber. 2. Abth. **82**. — [6]) Compt. rend. **56**, 891.

Das specifische Gewicht der Lösungen ist bei einem

Procentgehalte von	Specifisches Gewicht
5	1·0326
10	1·0652
15	1·0960
20	1·1285
30	1·1921
41·09	1·2920.

Die Lösung von 41·09 Procentgehalt ist eine bei 15° gesättigte Lösung. Es tritt bei der Auflösung eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein. Beim Lösen von 25 g des Salzes in 50 g Wasser von 15·1° sank die Temperatur auf — 1·1°. In starkem Alkohol (specifisches Gewicht = 0·806) löste sich 1 Thl. Bromammonium bei 15° in 32·3 Thln., bei der Siedetemperatur sind nur 9·5 Thle. Alkohol erforderlich. Von Aether (specifisches Gewicht = 0·729) sind 809 Thle. zur Lösung von 1 Thl. des Salzes nöthig. Die wässerige Lösung des Bromammoniums gibt schon bei relativ niederen Temperaturen etwas Ammoniak ab. Das feste Salz entwickelt bei der Sublimation anfangs reichliche Mengen von Ammoniak. Das Salz wird neuerdings in nicht unbeträchtlichen Mengen zur Herstellung von lichtempfindlichem Bromsilber verwandt. — L. Troost [1]) hat noch Verbindungen von 1 Mol. HBr mit 2, 4 und 7 Mol. NH_3 dargestellt (vergl. S. 477).

Jodammonium, NH_4J. — Durch Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammonium und Abdampfen zu erhalten. — Jacobsen [2]) empfiehlt zur Darstellung des Salzes den folgenden Weg. Man mischt heiss gesättigte Lösungen gleicher Aequivalente schwefelsauren Ammoniums und Jodkaliums, fügt nach dem Erkalten 15 Proc. vom Gewichte des angewandten Wassers Alkohol hinzu zur Abscheidung des schwefelsauren Kaliums, lässt 12 Stunden stehen und verdunstet das Filtrat bis zur Krystallisation. Während dessen ist die Flüssigkeit vor sauren Dämpfen zu schützen und durch von Zeit zu Zeit zugesetztes Ammoniak alkalisch zu halten. Sollte die Mutterlauge noch schwefelsaures Kalium enthalten, so kann man dieses durch Zusatz von Alkohol entfernen und dazu den Alkohol benutzen, mit welchem man das schwefelsaure Kalium abgewaschen hat. — G. Beyer [3]) schlägt vor, eine Lösung von 27½ Thln. Jodkalium in 48 Thln. Wasser mit einer Lösung von 22 Thln. Weinsäure in derselben Menge Wasser zu mischen, die Flüssigkeit zur Abscheidung des Weinsteins in eine Kältemischung zu stellen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammonium zu neutralisiren und im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen.

Das Salz krystallisirt in Würfeln des tesseralen Systems, lässt sich in sauerstoffgasfreier Atmosphäre sublimiren, zerfliesst an der Luft und wird gelb unter Entweichen von Ammoniak und Bildung von Jodammoniumjodid, aus welchem aber das Jod allmälig abdunstet. Auch in Weingeist ist es löslich. Das specifische Gewicht des Jodammoniums ist = 2·498 (Bödecker), die Dampfdichte bei 440° = 2·59, bei 860° = 2·78. Es dient zu photographischen Zwecken. — Troost hat auch hier die Verbindungen $HJ, 2NH_3$, $HJ, 4NH_3$ und $HJ, 7NH_3$ erhalten.

---

[1]) Compt. rend. 92, 715. — [2]) Chem. Centr. 1864, 192. — [3]) Dingl. pol. J. **171**, 467.

Das von Guthrie dargestellte Jodammoniumjodid, NJH_3J, ist schon bei Jodstickstoff, 2. Abth., S. 144, beschrieben.

Ein Chlorjod-Chlorammonium, NH_4Cl, JCl_3 (dem S. 102 beschriebenen Kaliumsalze entsprechend), entsteht nach Filhol[1]), indem man in eine concentrirte Lösung von Jodammonium Chlorgas bis zur Sättigung einleitet, oder indem man 1 Thl. jodsaures Ammonium mit 8 Thln. concentrirter Salzsäure auf 40 bis 50° erwärmt und erkalten lässt. Auch wird es durch Zusammenbringen von Salmiak mit wässerigen Lösungen von Dreifach-Chlorjod erhalten. Es bildet lange, goldgelbe Nadeln, die bei raschem Erhitzen unverändert verdampfen, bei gelindem Erhitzen sämmtliches Chlorjod verlieren und Salmiak hinterlassen.

Fluorammonium, NH_4Fl. Man erhält das Salz, indem man ein Gemenge aus 1 Thl. feingeriebenem Salmiak und $3^1/_4$ Thln. höchst feingeriebenem Fluornatrium in einem Platintiegel bei gelinder Wärme der Sublimation unterwirft. Der Tiegel ist mit einem einwärts gebogenen Deckel oder einem Platinschälchen bedeckt, worin Wasser befindlich, damit die Temperatur desselben nicht über 100° C. steigen kann. Das Salz setzt sich, frei von Salmiak, in kleinen, prismatischen Krystallen an. An der Luft hält es sich unverändert, bei erhöhter Temperatur schmilzt es, ehe es sublimirt. Es kann nicht in Glas aufbewahrt werden, da es dasselbe auch im trocknen Zustande angreift. Von Wasser wird es reichlich, von Weingeist wenig aufgelöst. Die wässerige Lösung, welche auch durch Neutralisiren von Flusssäure mit Ammoniak erhalten werden kann, ist ein vortreffliches Mittel zum Aetzen in Glas.

Wird die Lösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verdampft, so entweicht Ammoniak und es entstehen eine körnig krystallinische Masse oder säulenförmige Krystalle von Fluorwasserstoff-Fluorammonium, das sogenannte saure Fluorammonium: NH_4Fl, HFl. In trockner Luft hält sich dies Salz unverändert, in feuchter Luft zerfliesst es (Berzelius). Specif. Gew. 1·211 (Bödecker). Fällt man aus Kieselflusssäure durch Ammoniakflüssigkeit die Kieselsäure, so giebt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen ebenfalls dies Salz (Gmelin, vergleiche indess Kieselfluorammonium).

Das saure Fluorammonium lässt sich auch, nach H. Rose[2]), aus käuflicher (unreiner) Flusssäure darstellen. Man übersättigt diese mit Ammoniak, dem etwas kohlensaures Ammonium und Schwefelammonium zugesetzt ist, lässt das Ganze in einem Glasgefässe sich absetzen und verdampft die vom Niederschlage abgehobene klare Flüssigkeit in einem Platingefässe bei 100° C. zur Trockne. Sollte die Flüssigkeit beim Eindampfen sauer werden, was meist der Fall ist, so fügt man etwas festes kohlensaures Ammonium hinzu. Das von allen Klümpchen vollständig zu befreiende trockne Salz bewahrt man in Platingefässen, Silbergefässen oder in Schachteln von Gutta-Percha auf.

Unterchlorigsaures und chlorigsaures Ammonium sind sehr unbeständige Verbindungen, da der Sauerstoff der Säure unausgesetzt oxydirend auf den Wasserstoff des Ammoniums wirkt. In fester Form haben sie nicht erhalten werden können.

---

[1]) J. Pharm. **25**, 441. — [2]) Pogg. Ann. **108**, 19.

Chlorsaures Ammonium, NH_4ClO_3. — Das Salz kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Man neutralisirt Chlorsäure mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammonium, oder man fällt eine Lösung von chlorsaurem Baryum mit kohlensaurem Ammonium, oder man vermischt, nach Wonfor [1]), eine siedend heisse, gesättigte Lösung von zweifach weinsaurem Ammonium mit einer ebenfalls siedend heiss gesättigten Lösung von chlorsaurem Kalium, so lange noch Weinstein (zweifach weinsaures Kalium) niederfällt, kühlt dann schnell ab, filtrirt, verdunstet bei + 38⁰ C., trennt den sich noch ausscheidenden Weinstein und verdampft dann, bis beim Erkalten das Salz krystallisirt. Wächter [2]) erhielt es aus der Lösung, beim Verdampfen derselben über Schwefelsäure, in prismatischen Krystallen, die leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol waren. Erhitzt zersetzt es sich bei 102⁰ C. plötzlich mit rothem Lichte. Die Producte der Zersetzung sind Wasserdampf, Stickstoff, Chlor, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Salmiak. Mit brennbaren Körpern gemischt detonirt es durch Schlag. Die wässerige Lösung gibt beim Erhitzen Stickstoffgas und Chlorgas.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft des Salzes ist, dass es im trocknen Zustande früher oder später mit der heftigsten Gewalt von selbst explodirt. Es fängt zuerst an gelb zu werden, stösst ein Augen und Nase reizendes Gas aus, und dann erfolgt in kurzer Zeit die Explosion. Der Wasserstoff des Ammoniums wird wahrscheinlich durch den Sauerstoff der Chlorsäure oxydirt, und das Chlor bildet mit dem Stickstoff Chlorstickstoff (Berzelius).

Ueberchlorsaures Ammonium, NH_4ClO_4. — Wird durch Wechselzersetzung zwischen überchlorsaurem Baryum und schwefelsaurem Ammonium dargestellt und bildet nicht zerfliessliche, grosse Krystalle des rhombischen Systems (Mitscherlich [3]), Roscoe [4]). Es löst sich in 5 Thln. Wasser, also weit leichter als das entsprechende Kaliumsalz.

Unterbromigsaures Ammonium. — Nach Maumené [5]) entsteht durch Zusatz von Brom zu 10 procentigem auf 0⁰ abgekühltem Ammoniakwasser unter heftigem Umrühren ohne Gasentwickelung die Verbindung NH_2, HBr, nach Kraut [6]) vielleicht ein Gemisch von NH_4Br und NH_4OBr.

Bromsaures Ammonium, NH_4BrO_3. — Direct aus der Säure und Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium, oder durch Zersetzung von bromsaurem Baryum mit kohlensaurem Ammonium zu erhalten. Es krystallisirt in Nadeln oder Körnern, verpufft heftig, nicht allein beim Erhitzen, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller als das Chlorsäuresalz, und darf daher nicht in fester Form aufbewahrt werden (Rammelsberg [7]).

Jodsaures Ammonium, NH_4JO_3. — Ist auf directem Wege wie das vorige Salz, oder durch Zersetzung von Jodtrichlorid mit Ammoniak zu erhalten. Es krystallisirt bei langsamem Verdunsten der Lösung in glänzenden Krystallen, die dem quadratischen Systeme angehören. Bei 150⁰ C. wird es mit zischendem Geräusche zersetzt in Sauerstoffgas, Stickgas, Joddampf und Wasserdampf (Rammelsberg [8]):



$$NH_4JO_3 = 2H_2O + J + N + O.$$

[1]) Phil. Mag. 23, 75. — [2]) J. pr. Chem. 30, 322. — [3]) Pogg. Ann. 25, 300. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 125, 346. — [5]) Compt. rend. 70, 147. — [6]) Gmelin-Kraut I, 2, 560. — [7]) Pogg. Ann. 52, 85. — [8]) Pogg. Ann. 44, 555.

Es bedarf bei 15° C. 38 Thle. Wasser, um aufgelöst zu werden, in siedendem Wasser löst es sich reichlicher, nämlich in 7 Thln.

Ueberjodsaures Ammonium. — Das metahyperjodsaure Salz oder Monoammoniumperjodat, NH_4JO_4, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man Ueberjodsäure zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt. Es reagirt sauer und krystallisirt aus der wässerigen Lösung im tetragonalen Systeme. Ihre [1]) erwähnt noch das wasserhaltige Salz $NH_4JO_3 + 3H_2O$, Langlois [2]) das Salz $NH_4JO_3 + 2H_2O$. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Detonation. In Wasser ist es schwer löslich (Rammelsberg [3]). Aus einer Lösung der Ueberjodsäure in viel überschüssigem Ammoniak erhält man hexagonale Krystalle des Tetraammoniumperjodats, $(NH_4)_4J_2O_9, 3H_2O$, welche bei 100° das Wasser und etwas Ammoniak verlieren und bei 170° verpuffen (Rammelsberg).

Schwefelsaures Ammonium, $(NH_4)_2SO_4$. — Moleculargewicht = 132. — In 100: NH_3 = 25·76, SO_3 = 60·61, H_2O = 13·64.

Die fabrikmässige Bereitung des Salzes ist bei Salmiak besprochen worden. Man gewinnt das Salz, indem man das Theerwasser der Gasfabriken mit Kalkmilch in Dampfkesseln erhitzt und das entweichende Ammoniak in verdünnte Schwefelsäure treten lässt (Seite 479), oder indem man das Theerwasser der Blutlaugensalzfabriken und Knochenbrennereien direct mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, oder die Ammonium-Verbindungen in demselben durch schwefelsaures Calcium oder schwefelsaures Eisenoxydul zersetzt (Seite 482). Auch aus gefaultem Harne wird es dargestellt (S. 483). Das käufliche Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Dass man sehr reines Salz durch Neutralisiren von reiner Schwefelsäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammonium erhalten kann, versteht sich von selbst.

Die Krystalle sind mit denen des schwefelsauren Kaliums isomorph, schmecken scharf salzig, schmelzen bei 140° C., zersetzen sich in höherer Temperatur, wobei das Glas stark zerfressen wird, in Ammoniak, Wasser, Stickgas und schwefligsaures Ammonium. Ein kleiner Antheil des Salzes entgeht der Zersetzung und sublimirt mit dem letzteren. Das specifische Gewicht des Salzes ist nach Schröder (gegen Wasser von 3·9°) 1·771, nach Playfair und Joule 1·761. Es löst sich in 2 Thln. kaltem und 1 Thl. kochendem Wasser, aber nicht in Weingeist von mehr als 85 Volumprocenten.

Nach Alluard [4]) lösen 100 Thle. Wasser bei

0° . . .	71·00 Thle.	60° . . .	86·90 Thle.
10 . . .	73·65 „	70 . . .	89·55 „
20 . . .	76·30 „	80 . . .	92·20 „
30 . . .	78·95 „	90 . . .	94·85 „
40 . . .	81·60 „	100 . . .	97·50 „
50 . . .	84·25 „		

des Salzes. 75 Thle. mit 100 Thln. Wasser gemischt bewirken eine Temperaturerniedrigung um 6·4° (Rüdorff).

[1]) Deutsch. chem. Ges. **3**, 316. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **34**, 257. — [3]) Pogg. Ann. **134**, 379. — [4]) Compt. rend. **59**, 500.

Man benutzt das schwefelsaure Ammonium zur Darstellung von Salmiak, zur Bereitung von Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammonium, in sehr bedeutender Menge jetzt auch zur Alaunfabrikation und als Zusatz zu künstlichen Düngemitteln.

Ein saures Salz von der Formel $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ erhält man in dünnen, nicht zerfliesslichen Tafeln, welche mit dem entsprechenden Kaliumsalze isomorph sind, wenn man zu dem gelösten, neutralen Salze soviel Schwefelsäure setzt, als es enthält, die Lösung eindampft und erkalten lässt (Mitscherlich[1]).

Zweifach schwefelsaures Ammonium, $NH_4H.SO_4$, krystallisirt aus einer heiss bereiteten Lösung von neutralem schwefelsaurem Ammonium in concentrirter Schwefelsäure in rhombischen Formen. Es bildet sich nach Schweitzer[2]) auch beim Erhitzen des neutralen Salzes, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Durch stärkeres Erhitzen erhielt Schweitzer noch die Salze $(NH_4)_2H_4(SO_4)_3$ und $(NH_4)_4H_2(SO_4)_3$.

Schwefelsaures Natrium-Ammonium, $NH_4NaSO_4 + 2H_2O$. — Beim langsamen Verdunsten gemischter Lösungen der beiden Schwefelsäuresalze erhält man das Doppelsalz in rhombischen Krystallen (Mitscherlich) vom specifischen Gewichte 1·63. Es ist luftbeständig, verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser vollständig, aber sehr langsam. Ein Theil krystallisirten Salzes löst sich bei 15° C. in $2^1/_7$ Thln. Wasser, oder 100 Thle. Wasser von 15° lösen 46·6 Thle. des Salzes; die Flüssigkeit hat ein specifisches Gewicht von 1·1749. Es bildet gern übersättigte Lösungen. Interessante Entstehungsweisen des Doppelsalzes hat Schiff[3]) beobachtet. Wenn man Glaubersalz und Chlorammonium innig mit einander in äquivalenten Verhältnissen mengt, so wird das Gemisch unter Temperaturerniedrigung bald feucht und zuletzt zu einem flüssigen Breie, weil das Glaubersalz sich theilweise in schwefelsaures Ammonium umwandelt und das in ihm vorhandene Krystallisationswasser frei wird; beim Auflösen des Breies und Verdunsten der Lösung erhält man das Doppelsalz in Krystallen. Es bildet sich auch beim Befeuchten eines Gemenges von schwefelsaurem Ammonium und Chlornatrium; dabei tritt ansehnliche Temperaturerhöhung ein, die feuchte Masse wird bald trocken, weil das schwefelsaure Ammonium in Glaubersalz, also das zugesetzte Wasser in Krystallwasser übergeht.

Schwefligsaures Ammonium. — Es existiren ein neutrales und ein pyrosaures Salz. Beide können durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Ammoniakflüssigkeit erhalten werden, man muss die Lösung jedoch bis zur Syrupsconsistenz eindampfen und längere Zeit im Vacuum neben Schwefelsäure stehen lassen, um Krystalle zu erhalten.

Muspratt[4]) wandte zur Darstellung der Salze folgenden Weg an. Man leitet Schwefligsäuregas und Ammoniakgas, beide in feuchtem Zustande, in absoluten Alkohol; nach Verlauf von etwa zehn Minuten erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen, seidenglänzenden, monoklinen Krystallen des neutralen Salzes, $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$. Dasselbe reagirt stark

---

[1]) Pogg. Ann. **39**, 195. — [2]) Am. Chemist. **7**, 42. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 68. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 269.

alkalisch und schmeckt unangenehm kaustisch. Es gibt beim Erhitzen erst Wasser, dann Ammoniak und endlich ein in Alkohol sehr lösliches, seidenartiges Sublimat von pyroschwefligsaurem Salze, $(NH_4)_2S_2O_5$. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$2(NH_4)_2SO_3 = 2NH_3 + H_2O + (NH_4)_2S_2O_5.$$

Lässt man feuchtes Ammoniakgas und Schwefligsäuregas in Aether zusammentreffen, so schlägt sich dasselbe saure Salz als ein feiner Gries nieder. Es entspricht dem pyroschwefelsauren Kalium, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert an der Luft eine grosse Menge schwefliger Säure und verwandelt sich allmälig in schwefelsaures Ammonium. Es ist sehr löslich in Alkohol und deshalb nicht aus einer alkoholischen Flüssigkeit zu erhalten. Beim Erhitzen gibt es Wasser, schweflige Säure und ein sublimirtes Salz, welches wahrscheinlich sulfaminsaures Ammonium enthält.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in Ammoniakflüssigkeit, bis zum Verschwinden des Geruchs, und Zusatz von absolutem Alkohol bekam Muspratt eine glänzende Krystallmasse, die alkalisch reagirte, schwach nach Ammoniak roch und der Formel: $2(NH_4)_2SO_3 + 2NH_3 + 3H_2O$ entsprach[1]). Marignac vermochte das Salz nicht zu erhalten.

Unterschwefligsaures Ammonium. — Durch Zersetzung einer Auflösung von unterschwefligsaurem Calcium mit kohlensaurem Ammonium und Abdampfen zu gewinnen. Man erhält es als eine aus Nadeln bestehende Krystallmasse oder in rhombischen Tafeln, welche an der Luft schnell zerfliessen und, nach Rammelsberg, der Formel $3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2O$ entsprechen. Als Nebenproduct gewinnt man es in krystallinischen Schuppen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung von Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, behufs der Darstellung des Paranitranilins. Das so gewonnene Salz ist wasserfrei (Arppe[2]).

Unterschwefelsaures Ammonium. — Wie das Kaliumsalz zu erhalten. Aus der Lösung schiesst es beim Verdunsten derselben in undeutlichen, haarförmigen, in Wasser sehr löslichen Krystallen an, welche nach der Formel $(NH_4)_2S_2O_6$ zusammengesetzt sind (Heeren[3]).

Selenigsaures Ammonium. — Das neutrale Salz, $(NH_4)_2SeO_3$, erhält man, nach Muspratt, in prächtigen, glänzenden, vierseitigen Säulen oder Tafeln durch Auflösen von seleniger Säure in Alkohol und Sättigen der Lösung mit Ammoniakgas oder durch Auflösen von seleniger Säure in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Verdunsten der Lösungen. Beim Erhitzen des Salzes entweichen zuerst Wasser und Ammoniak, dann Wasser und Stickgas, indem der Wasserstoff des Ammoniaks Selen reducirt. Ausser dem neutralen Salze existiren, nach Berzelius, ein zweifach saures und ein vierfach saures Salz. Bringt man zu krystallisirter seleniger Säure einen Tropfen concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so vereinigen sich beide unter so starker Wärmeentwickelung, dass ein Theil der Säure reducirt wird.

Selensaures Ammonium. — Uebersättigt man Ammoniakflüssigkeit stark mit Selensäure, so bilden sich, nach Topsöe, beim Abkühlen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 64, 24. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 96, 113. — [3]) Pogg. Ann. 7, 172.

grosse rhombische Krystalle des sauren Salzes, $NH_4 . HSeO_4$, vom specifischen Gewichte 2·162.

Salpetersaures Ammonium, *Nitrum flammons.* — Formel: NH_4NO_3. — Moleculargewicht = 160. — In 100: NH_3 = 21·25, N_2O_5 = 67·50, H_2O = 11·25.

Das Salz wird durch Neutralisiren von verdünnter Salpetersäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammonium und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten. Es krystallisirt in sechsseitigen, rhombischen Säulen mit sechsseitigen Pyramiden, enthält kein Krystallwasser und ist isomorph mit Salpeter (Harrison). Das specifische Gewicht ist nach Schiff 1·701, nach Kopp 1·707. Es schmeckt kühlend scharf bitter, löst sich sehr leicht in Wasser und wird selbst an der Luft feucht. Nach Karsten löst es sich in 0·502 Thln. Wasser von 18°, nach Harris [1]) in 0·54 Thln. von 10°. 1 Thl. des Salzes löst sich ferner bei 25° in 2·29 Thln. Weingeist von 66·8 Gewichtsprocenten (Pohl [2]) und in 1·1 Thln. kochendem Weingeist (Wenzel). Es ist die gewöhnliche Quelle für Stickoxydul, da es beim Erhitzen in Wasser und dieses Gas zerfällt, $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$. Es schmilzt nach Berthelot [3]) gegen 152° und beginnt sich bei 210° erheblich zu zersetzen. Ein grosser Theil des Salzes verflüchtigt sich dabei stets unverändert. Man kann sogar das Ammoniumnitrat ohne erhebliche Zersetzung sublimiren, wenn man das vorher geschmolzene Salz in eine Schale bringt, die man mit Filtrirpapier verschliesst und darüber einen Cylinder aus stärkerem Papier, der mit groben Glasstücken gefüllt ist, anbringt. Bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Sandbade, nicht über 190 bis 200°, sublimirt dasselbe in schönen, glänzenden Krystallen, welche sich an die Wände der Schale oder an die untere Seite des Papiers anlegen, zum Theil selbst das Papier durchdringen. Da das Papier dabei eine Temperatur von 130° annehmen kann, ohne verändert zu werden, glaubt Berthelot, dass das Salz als Ganzes (d. h. ohne in Ammoniak und Salpetersäure zu zerfallen) verdampfe. In neuerer Zeit ist das Salz auch als Medicament wieder angewandt worden. Beim Lösen in Wasser wird Wärme in so bedeutender Menge latent, dass es sich sehr gut eignet, um niedere Temperaturen hervorzubringen. 60 Thle. des Salzes mit 100 Thln. Wasser vermischt geben eine Temperaturerniedrigung von 27·2°, bei einer Anfangstemperatur von 0° sinkt diese nur auf — 16·7°, den Gefrierpuukt der wässerigen Lösung (Rüdorff [4]). Das Verhalten von gasförmigem Ammoniak zu Ammoniumnitrat ist schon 2. Abth., S. 98 ausführlich besprochen.

Salpetrigsaures Ammonium, NH_4NO_2. — Durch Zusammenreiben von salpetrigsaurem Silber mit Salmiak und Wasser, oder durch wechselseitige Zerlegung von salpetrigsaurem Blei oder Baryum und schwefelsaurem Ammonium, erhält man Lösungen von salpetrigsaurem Ammonium, aus denen der Rückhalt von Metall (in Folge der Bildung von Doppelsalzen) durch Schwefelwasserstoff entfernt werden kann. Die Lösungen, bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk verdampft, geben das trockne Salz, welches eine weisse, krystallinische, jedoch elastische, zähe Masse bildet, die an der Luft schnell zerfliesst. Es wird nach Berthelot [5]) auch durch Ein-

[1]) Compt. rend. **24**, 816. — [2]) Wien. Akad. Ber. **6**. 599. — [3]) Compt. rend. **82**, 932. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **2**, 68. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **21**, 55.

wirkung von trocknem Ammoniak auf Stickoxyd und Sauerstoff neben freiem Stickstoff erhalten. Durch Einleiten von salpetrigen Dämpfen in Ammoniakflüssigkeit bis zur unvollständigen Sättigung und Abdampfen der Lösung auf angegebene Weise lässt es sich, gemengt mit salpetersaurem Ammonium, ebenfalls darstellen.

In Lösung zerfällt das Salz beim Erhitzen in Stickgas und Wasser, $NH_4NO_2 = 2N + 2H_2O$, besonders wenn dieselbe ein wenig sauer gemacht ist (Millon). Für die Darstellung von Stickgas auf diese Weise kann man sich einer gemischten Lösung von salpetrigsaurem Kalium und Salmiak bedienen, die ebenfalls salpetrigsaures Ammonium enthält (vergl. 2. Abth., S. 11). Das trockne Salz gibt beim Erhitzen kein Stickgas, sondern Stickoxydul, Ammoniak und Wasser (Berzelius). Nach Berthelot detonirt es bei 60 bis 70° oder einem Schlag mit dem Hammer.

Des Vorkommens des salpetrigsauren Ammons in der atmosphärischen Luft und seiner höchst interessanten Entstehungsweise ist bei Salpetersäure gedacht (2. Abth., S. 153).

Orthophosphorsaures Ammonium. — Wenn man eine Lösung von Orthophosphorsäure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium neutralisirt und dieselbe, unter Zusatz von Ammoniak, wenn sie in Folge der Verflüchtigung von Ammoniak saure Reaction annehmen sollte, verdampft, so erhält man das einfach saure Salz, $(NH_4)_2HPO_4$, in grossen, monoklinen Krystallen vom specifischen Gewichte 1·619 nach Schiff[1]), 1·678 nach Buignet. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und verwittert an der Luft, indem, unter Verflüchtigung von Ammoniak, das zweifach saure Salz entsteht. Dies wird auch durch Verdampfen einer mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung, in Quadratoctaëdern vom specifischen Gewichte 1·758 (nach Schiff) erhalten, welche der Formel $NH_4H_2PO_4$ entsprechen und sich an der Luft unverändert halten. Setzt man zu einer concentrirten Auflösung des neutralen Salzes Ammoniakflüssigkeit, so erstarrt dieselbe zu einem Magma, in Folge der Ausscheidung von schwerlöslichem, neutralem Salze, $(NH_4)_3PO_4$. Es enthält, nach Kraut, 3 Mol. Krystallwasser. Sestini[2]) erhielt dasselbe durch Verdunsten einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Ammonium in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk mit 5 Mol. H_2O. Beim Glühen geben sämmtliche Salze Ammoniak und Wasser ab mit Hinterlassung von Phosphorsäure.

Orthophosphorsaures Natrium-Ammonium; *Sal microcosmicum;* Phosphorsalz. — Ohne Krystallwasser, NH_4NaHPO_4. — Krystallisirt, $NH_4NaHPO_4 + 4H_2O$. Das Salz findet sich im Harne (*Sal fusibile urinae*) und im Guano als Stercorit (Herapath). Man erhält es durch Auflösen von 6 bis 7 Thln. gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium und 1 Thl. Salmiak in 2 Thln. kochendem Wasser beim Erkalten krystallisirt. Die Mutterlauge enthält Kochsalz:



$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaNH_4HPO_4 + NaCl.$$

Durch Umkrystallisiren, unter Zufügung von etwas Ammoniakflüssigkeit, wird das Salz von noch anhängendem Kochsalze befreit und in grossen,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 112, 88. — [2]) Gazz. chim. ital. 9, 298.

wasserhellen Säulen des monoklinen Systems vom specifischen Gewichte 1·554 (Schiff) erhalten. Es erleidet ausgedehnte Anwendung als Flussmittel bei Löthrohrversuchen. In gelinder Wärme verliert es 4 Mol. Wasser, bei starkem Erhitzen entweicht auch das basische Wasser und Ammoniak, so dass metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt, welches leicht schmilzt:



$$NH_4NaHPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O.$$

Man wird bemerken, dass in diesem Phosphorsäuresalze alle drei mit dem Säurereste, PO_4, verbundenen Elemente oder Radicale verschieden sind, nämlich Wasserstoff, Ammonium und Natrium. Dies Salz lieferte den Schlüssel zur Constitution der zweibasischen und dreibasischen Säuren, indem Graham von demselben das Gesetz ableitete, dass Metalle derselben Gruppe in den Salzen dieser Säuren neben einander vorhanden sein könnten, nicht aber in gewöhnlichen Doppelsalzen. Es existirt kein mit dem mikrokosmischen Salze correspondirendes Phosphorsäuresalz, welches Kalium anstatt Ammonium enthält; das phosphorsaure Natrium mit 7 Mol. Wasser (S. 340) wurde irrthümlich für ein solches gehalten.

Ein Salz, $NH_4NaHPO_4 + 5H_2O$, wurde von Uelsmann[1]) zufällig beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge des mikrokosmischen Salzes in langen Säulen erhalten, die beim Liegen an der Luft ohne Ammoniakverlust verwitterten.

Versetzt man eine kalt gesättigte wässerige Lösung des Phosphorsalzes mit starkem Ammoniakwasser, so scheiden sich perlglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $(NH_4)_2NaPO_4 + 4H_2O$ aus. Dasselbe Salz wird in platten, perlglänzenden Säulen erhalten, wenn man eine Mischung von 1 Vol. Phosphorsalzlösung und 2 bis $2^1/_2$ Vol. Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewichte 0·96 längere Zeit neben Salmiak und Kalk stehen lässt. Beim Liegen an der Luft verliert das Salz Ammoniak, indem es in gewöhnliches Phosphorsalz übergeht:



$$(NH_4)_2NaPO_4 = NH_4NaHPO_4 + NH_3.$$

Durch Umkrystallisiren von Phosphorsalz aus heisser, concentrirter Ammoniakflüssigkeit erhält man ein Salz, $(NH_4)_5Na(PO_4)_2 + 6H_2O$, in körnigen, schwach glänzenden Krystallen (Uelsmann).

Pyrophosphorsaures Ammonium. — Wenn man eine Lösung von Pyrophosphorsäure mit Ammoniak übersättigt und Alkohol hinzufügt, so trübt sich die Flüssigkeit, und nach 24 Stunden finden sich die Wände des Glases mit Krystallblättchen des neutralen Salzes, $(NH_4)_4P_2O_7$, überzogen. Es ist leicht löslich; die Lösung reagirt alkalisch, sie lässt sich kochen, ohne dass gewöhnliche Phosphorsäure entsteht, aber es entweicht Ammoniak. Löst man das neutrale Salz in Essigsäure und gibt man zu der Lösung Alkohol, so scheidet sich saures Salz, $(NH_4)_2H_2P_2O_7$, als dicker Syrup aus, der sich nach einiger Zeit in kleine, perlmutterglänzende Krystallblättchen verwandelt, die durch Alkohol von dem anhängenden Essigsäuresalze befreit werden können. Es existirt auch ein pyrophosphorsaures Natrium-Ammonium, $(NH_4)_2Na_2P_2O_7 + 5H_2O$. (Schwarzenberg[2]).

---

[1]) Arch. Pharm. [2] 99, 138. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 65, 141.

Metaphosphorsaures Ammonium. — Das Salz der Graham'schen Modification der Metaphosphorsäure (Hexametaphosphorsäuresalz) ist nur in Lösung gekannt. Das krystallisirte Salz der Fleitmann'schen Modification der Säure, das Dimetaphosphorsäuresalz, wird durch Digestion des entsprechenden Kupferoxydsalzes mit ammoniakalischem Schwefelammonium und Zusatz von Alkohol zu der entstandenen Lösung erhalten. Die Krystalle sind monoklin, in 15 Thln. kalten und heissen Wassers löslich. Anhaltend auf 200 bis 250° C. erhitzt verwandelt sich das Salz, ohne Gewichtsveränderung, in unlösliches Monometaphosphorsäuresalz (Fleitmann[1]).

Unterphosphorsaures Ammonium. — Durch Uebergiessen einer fünfprocentigen oder concentrirteren Lösung von Unterphosphorsäure mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit entstehen quadratische Säulen des neutralen Salzes, $2(NH_4)_2PO_3 + H_2O$, welche nach dem Trocknen sogleich verwittern. Beim Liegen an der Luft geht das neutrale Salz unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz, NH_4HPO_3, über. Dasselbe Salz krystallisirt aus einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Unterphosphorsäure, wenn dieselbe so lange gekocht wird, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Es ist mit dem entsprechenden Kaliumsalze isomorph (Th. Salzer[2]).

Phosphorigsaures Ammonium, $(NH_4)_2HPO_3 + H_2O$. — Wird wässerige phosphorige Säure mit Ammoniak gesättigt, so erhält man beim Abdampfen der Lösung grosse, vierseitige Säulen, mit vier Flächen zugespitzt. Sie zerfliessen schnell an der Luft und geben beim Erwärmen Ammoniak, mit Hinterlassung von wasserhaltiger phosphoriger Säure, die bei stärkerem Erhitzen zersetzt wird (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Ammonium, $NH_4H_2PO_2$. — Das Salz wird, nach Wurtz[3]), durch Wechselzersetzung zwischen schwefelsaurem Ammonium und unterphosphorigsaurem Baryum, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Weingeist erhalten. Es bildet grosse, unregelmässige, hexagonale Blätter, die weniger zerfliesslich als das Kaliumsalz sind, bei 100° schmelzen und sich bei 240° zersetzen.

Arsenigsaures Ammonium. — Beim Uebergiessen von arseniger Säure mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit entstehen kleine Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_4As_2O_5$, welche man mit Alkohol und Aether, worin sie unlöslich sind, auswaschen kann. An der Luft werden sie schnell zersetzt, indem sie sämmtliches Ammoniak verlieren [J. Stein[4]), Pasteur[5])]. Bereitet man dagegen eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniakflüssigkeit bei einer Temperatur von 70 bis 80°, so scheiden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle von normalem arsenigsaurem Ammonium, NH_4AsO_2, aus (Luynes[6]). Beim Verdunsten der Lösung der arsenigen Säure in Ammoniakflüssigkeit hinterbleibt reine, ammoniakfreie Säure in Octaëdern.

Arsensaures Ammonium. — Gibt man zu einer ziemlich concentrirten Auflösung von Arsensäure concentrirte Ammoniakflüssigkeit, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, so scheidet sich beim Hinstellen

---

[1]) Pogg. Ann. **78**, 233 u. 338. — [2]) Ann. Chem. **194**, 32. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **7**, 193. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **74**, 218. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **68**, 308. — [6]) J. pr. Chem. **72**, 180.

der Flüssigkeit einfach saures arsensaures Ammonium in gut bestimmbaren Krystallen aus, welche der Formel $(NH_4)_2HAsO_4$ entsprechen (Mitscherlich).

Wird zu der Lösung dieses Salzes noch so viel Arsensäure gegeben, als darin schon enthalten ist, so entsteht das zweifach saure Salz, $(NH_4)H_2AsO_4$. Es tritt ebenfalls in schönen Krystallen auf. Beim Liegen an der Luft verwandelt sich das einfach saure Salz in dies Salz, indem Ammoniak abdunstet, aber kein Wasser entweicht.

Vermischt man die concentrirten Lösungen der beiden vorigen Ammoniumsalze mit einem Ueberschusse von Ammoniak, so scheidet sich das schwerer lösliche neutrale Salz, $(NH_4)_3AsO_4$, in Krystallen aus (Mitscherlich).

Wird die Lösung des zweifach sauren arsensauren Natriums mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man aus der verdampften Flüssigkeit das Doppelsalz, $NaNH_4HAsO_4 + 4$ aq., in gut bestimmbaren Krystallen (Mitscherlich).

Antimonsaures Ammonium. — Sowohl Antimonsäurehydrat als Metantimonsäurehydrat lösen sich beim Erwärmen in Ammoniakflüssigkeit; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten unlösliches antimonsaures Ammonium als weisser, pulveriger Körper aus, entsprechend der Formel $NH_4SbO_3 + 2H_2O$. Der Niederschlag, welcher durch Salmiak in einer Lösung von antimonsaurem Kalium entsteht, soll, nach Berzelius, zweifach saures Salz sein.

Wird Metantimonsäurehydrat — durch Zersetzung von Antimonsuperchlorid mit Wasser erhalten — mit kalter Ammoniakflüssigkeit übergossen, mehrere Wochen stehen gelassen, so löst es sich allmälig zu einem Salze, welches dem metantimonsauren Kalium, $K_4Sb_2O_7$, entspricht, nämlich $(NH_4)_4Sb_2O_7$ zusammengesetzt ist, das aber nicht isolirt werden konnte. Gibt man zu der wässerigen Lösung dieses Salzes einige Tropfen Alkohol, so scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, welches der Formel $NH_4SbO_3 + 3H_2O$ oder wahrscheinlich $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2O$ entspricht (saures metantimonsaures Ammonium). Das Salz enthält 1 Mol. Wasser weniger als das entsprechende Kaliumsalz; es fällt die Natriumsalze ebenso leicht als das Kaliumsalz. Durch geringe Temperaturerhöhung wird es unter Verlust von Wasser zu unlöslichem, antimonsaurem Ammonium. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt es sich in verschlossenen Gefässen in unlösliches Salz, die Krystalle werden feucht, mehlartig. Beim Sieden mit Wasser wird es natürlich ebenfalls sogleich unlöslich, ohne dass es Ammoniak verliert (Fremy[1]).

Borsaures Ammonium. — Löst man Borsäure in warmer, concentrirter Ammoniakflüssigkeit und lässt die Lösung in einem verschlossenen Gefässe erkalten, so entstehen Krystalle von tetraborsaurem Ammonium, der Formel $(NH_4)_2B_4O_7 + 4H_2O$ (oder $2NH_4H(BO_2)_2 + 3H_2O$) entsprechend (Rammelsberg[2]). Die Krystalle sind tetragonal, können aber leicht für Rhombenoctaëder gehalten werden, sie sind selten klar, meist trübe, riechen stark ammoniakalisch, werden an der Luft matt, undurchsichtig, indem sie sich in ein saures Salz verwandeln. — Wird die

[1]) J. pr. Chem. 45, 215. — [2]) Pogg. Ann. 90, 21.

Lösung des tetraborsauren Salzes in der Wärme verdampft oder Borsäure in Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung gekocht, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht, und verdampft, so krystallisirt octoborsaures Ammonium, $(NH_4)_2B_8O_{13} + 6\,H_2O$. Dies Salz ist das beständigste, die Krystalle sind rhombisch, farblos, durchsichtig.

Gmelin beschreibt noch andere Borsäure-Salze des Ammoniums, deren Existenz, nach Rammelsberg, indess ungewiss ist. In einem alten Lagunenkrater der toskanischen Maremmen fand C. Bechi[1]) eine farblose, durchsichtige Substanz, für welche er die Formel $(NH_4)_2B_8O_{13} + 4\,H_2O$, aufstellt und die er Larderellit genannt hat. Sie löst sich in heissem Wasser und aus der Lösung krystallisirte ein Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2B_{12}O_{19} + 9\,H_2O$ ($= 2\,NH_3, 6\,B_2O_3, 10\,H_2O$).

Kohlensaures Ammonium. — Das käufliche kohlensaure Ammonium (kohlensaures Ammoniak, *Ammonium carbonicum*, Hirschhornsalz) ist eine Verbindung von carbaminsaurem Ammonium (2. Abth., S. 818) und saurem kohlensaurem Ammonium. Es wird durch Sublimation eines innigen Gemisches von Kreide und schwefelsaurem Ammonium oder Salmiak fabrikmässig dargestellt, und bildet eine blendend weisse, krystallinische, stark ammoniakalisch riechende Salzmasse. Die Sublimation der gut ausgetrockneten Materialien wird meistens in gusseisernen, kesselförmigen oder blasenförmigen Gefässen ausgeführt. Ein weites Abzugsrohr leitet die flüchtigen Producte, zur Verdichtung, in ein cylindrisches Bleigefäss, das durch auffliessendes Wasser gekühlt wird, oder in einen länglich vierseitig bleiernen Behälter, der in einem grösseren hölzernen Behälter in kaltem Wasser liegt.

Die erhaltene Masse wird dann unter Zusatz von etwas Wasser einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Bei der trocknen Destillation von Horn, Klauen und anderen stickstoffhaltigen Substanzen, für die Darstellung der Stickstoffkohle zur Fabrikation von Blutlaugensalz, ferner bei der trocknen Destillation der Knochen, zur Gewinnung von Knochenkohle, tritt das kohlensaure Ammonium in reichlicher Menge auf, wie bei Chlorammonium angegeben ist. Es setzt sich in den Condensationsräumen in Krusten ab, die von stinkendem Brenzöle braun gefärbt sind, und ausserdem sammelt sich in den Räumen eine gefärbte Lösung des Salzes an. Aus den reineren, weniger gefärbten Partien des rohen Salzes, das früher Hirschhornsalz (*Sal cornu cervi*) genannt wurde, kann man durch wiederholte Sublimation mit Hornkohle oder Knochenkohle reines Salz darstellen. Das unreinere Salz und die wässerige Flüssigkeit verarbeitet man auf Salmiak oder schwefelsaures Ammonium.

Die Zusammensetzung des früher in den Handel kommenden Hirschhornsalzes war nach den Analysen von Phillips, Rose u. A. $2\,NH_4HCO_3$, $NH_4NH_2CO_2$, das jetzt in den Handel kommende hat dagegen die Zusammensetzung $NH_4HCO_3, NH_4NH_2CO_2$, d. h. es ist eine Verbindung gleicher Molecüle von saurem Ammoniumcarbonat und carbaminsaurem Ammonium. Es bildet sich bei der oben angegebenen Darstellung, indem die durch Erhitzen von Salmiak und Kreide entstehenden Producte, Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf, auf einander einwirken. Nach Divers[2])

---

[1]) J. pr. Chem. **61**, 437; **64**, 433. — [2]) Chem. Soc. J. [2] **8**, 171, 359 u. 364; Chem. Centr. 1870, 744.

entsteht anfangs wasserhaltiges carbaminsaures Ammonium, das beim Umsublimiren mit Wasser in das käufliche Salz übergeht. Behandelt man das Salz mit ungenügenden Mengen von Wasser oder mit starkem Weingeist, so bleibt saures kohlensaures Ammonium zurück. Durch concentrirte Ammoniakflüssigkeit wird es in carbaminsaures Ammonium übergeführt. Das Salz verwandelt sich bei 59 bis 60^0 in Dampf, destillirt bei langsamem Erhitzen fast unverändert, nur zu Anfang bildet sich etwas carbaminsaures Ammonium und verliert beim Erhitzen mit trocknem Chlorcalcium alles zuletzt genannte Ammoniumsalz. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 130^0 geht es theilweise in Harnstoff über (Basaroff). Es löst sich bei 15^0 in 4 Thln., bei 65^0 in $1^1/_2$ Thln. Wasser (Divers). Die heiss bereitete Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle des sauren Ammoniumsalzes aus.

Das im Handel vorkommende Salz muss krystallinisch durchscheinend und weiss sein; ein pulveriger Ueberzug besteht aus zweifach kohlensaurem Ammonium, welches weniger Ammonium enthält. Es muss sich vollständig im Platinlöffel verflüchtigen lassen. Die Lösung desselben darf nicht durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden (Blei, von den Condensations-Behältern), und nach der Neutralisation mit Salpetersäure dürfen weder Baryumsalz- noch Silbersalz-Lösung einen Niederschlag hervorbringen (Schwefelsäure-Salze und Chloride). Ein Gehalt an unterschwefligsaurem Ammonium (herrührend von einer unvollständigen Mischung des schwefelsauren Ammoniums und kohlensauren Calciums) gibt sich in der mit Essigsäure neutralisirten Lösung des Salzes durch salpetersaures Silber zu erkennen; es wird dadurch ein weisser, sich schwärzender Niederschlag entstehen.

Ein nicht vollkommen von Theeröl freies *Ammonium carbonicum* wird in den Apotheken unter dem Namen *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* aufbewahrt. Es wird entweder durch unvollständige Reinigung des oben erwähnten rohen kohlensauren Ammoniums dargestellt oder dadurch bereitet, dass man das reine *Ammonium carbonicum* mit einer bestimmten Menge von Theeröl (Dippels-Oel) mengt, auch wohl sublimirt.

Neutrales kohlensaures Ammonium, $(NH_4)_2 CO_3 + H_2O$. — Dies Salz wird, nach Divers, erhalten, indem man das käufliche kohlensaure Ammonium in einem verschlossenen Gefässe zwei Stunden bei etwa 12^0 mit starkem Ammoniakwasser behandelt. Das neutrale Salz bleibt dann als krystallinisches Pulver zurück und wird bei Luftabschluss durch Pressen zwischen Papier getrocknet. Krystallisirt erhält man das Salz, indem man 1 Thl. des käuflichen Salzes durch zweitägige Digestion bei 20 bis 25^0 in starker Ammoniakflüssigkeit löst, dann durch Lüften des Stopfens etwas Ammoniak entweichen lässt und abkühlt, wobei der sich bildende Krystallbrei bald in deutliche, glänzende Säulen übergeht. Bei zu viel Ammoniak wird die Krystallisation sehr verzögert. Auch durch Versetzen der Lösung des käuflichen Salzes in Ammoniakwasser mit wässerigem Weingeist, so lange sich der entstehende Niederschlag noch wieder löst, und Hinstellen der Flüssigkeit zur Krystallisation, lässt sich das neutrale Salz erhalten. Es entsteht nicht durch Einleiten von Kohlensäuregas in Ammoniakflüssigkeit, indem, wie zuerst Kolbe[1]) gezeigt hat,

[1]) Handwörterb. der Chemie Suppl. 157.

die so entstehende Flüssigkeit Chlorcalcium- oder Chlorbariumlösung nicht sogleich fällt. Wie wir schon 2. Abth., S. 819, gesehen haben, bildet sich zuerst carbaminsaures Ammonium, das erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen durch Wasseraufnahme in kohlensaures Ammonium übergeht.

Das neutrale Salz bildet gestreckte, zuweilen sehr grosse Tafeln oder flache Prismen, die an der Luft unter Bildung von saurem Salze ihren Glanz verlieren:



$$(NH_4)_2CO_3, H_2O = NH_4HCO_3 + NH_3 + H_2O.$$

Es zerfällt bei 58° in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak, löst sich bei 15° in seinem gleichen Gewichte Wasser und krystallisirt in der Kälte meist unverändert. Die verdünnte Lösung enthält, nach den thermischen Verhältnissen zu schliessen, freies Ammoniak, neutrales und saures Salz (Berthelot[1]). Durch starke Ammoniakflüssigkeit wird das Salz beim Erwärmen in carbaminsaures Ammonium übergeführt.

Zweidrittel gesättigtes kohlensaures Ammonium, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 + H_2O$. — Wird das käufliche Salz bei ungefähr 30° C. in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst, so krystallisirt aus der Lösung, namentlich wenn man sie mit Alkohol verdünnt hat, dies Salz (Deville[2]). Nach Divers entsteht es beim langsamen Erhitzen des käuflichen Salzes in einer Retorte, deren Mündung unter Quecksilber taucht, zum Schmelzen. Es bleibt dann zurück und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es bildet grosse, vollkommen durchsichtige, rhombische Prismen und löst sich in 5 Thln. Wasser von 15°. Durch mehr Wasser oder beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung.

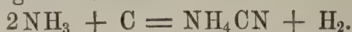
Saures kohlensaures Ammonium, NH_4HCO_3. — Das Salz bildet sich, wenn man eine concentrirte Lösung des käuflichen kohlensauren Ammoniums mit Kohlensäuregas sättigt. Auch wird es durch Behandeln des käuflichen Salzes mit zur Lösung ungenügenden Mengen von Wasser oder Zusatz von Weingeist zu einer concentrirten Lösung des käuflichen Salzes erhalten. Es bildet grosse, luftbeständige, rhombische Krystalle, die, nach Deville, mit denen des sauren Kaliumcarbonats nicht isomorph sind und an feuchter Luft ihren Glanz verlieren, an trockner beständig sind. Das Salz hat ein specifisches Gewicht von 1·573 (Schiff) und löst sich bei 15° in etwa 8 Thln., bei 12·8° in etwa 6 Thln. Wasser. Die Lösung zersetzt sich an der Luft oder beim Erhitzen leicht unter Entwickelung von Kohlensäure.

Da das käufliche Salz beim Liegen an der Luft in das saure Salz übergeht, so ist das in der Natur vorkommende Ammoniumcarbonat dies Salz. In langen, glasglänzenden, rhombischen Säulen ist es von Ulex in einem Guanolager an der Westküste von Patagonien in grossen Massen gefunden worden und schon früher war es von Teschenmacher im Guano beobachtet. Unter dem Guano der Chinoa-Inseln liegt eine mehrere Zoll dicke, weisse, nach Ammoniak riechende Masse, welche, nach J. L. Phipson, vorzugsweise aus zweifach kohlensaurem Ammonium besteht. Schrötter[3]) erhielt das Salz in schönen Krystallen aus Gasleitungsröhren.

---

[1]) Compt. rend. 73, 951. — [2]) J. pr. Chem. 62, 22. — [3]) Chem. Centr. 1862, 92.

Cyanammonium, NH_4CN. — Das Salz entsteht, wenn Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet wird (2. Abth., S. 849), es setzt sich in den kalten Theilen des Apparates in Krystallen an. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich auf folgende Weise:



$$2NH_3 + C = NH_4CN + H_2.$$

Es bildet sich ferner, wenn ein Gemisch von Kohlenoxydgas und Ammoniakgas durch eine glühende Röhre geleitet wird:



$$CO + 2NH_3 = NH_4CN + H_2O.$$

Man erhält es auch durch Sublimation aus einem Gemenge von Cyankalium, oder Cyanquecksilber oder trocknem Blutlaugensalze (3 Thln.) mit Salmiak (2 Thln.). Wasserbadhitze reicht zur Sublimation aus. In Lösung entsteht es beim Zusammenbringen von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniakflüssigkeit, sowie bei der Destillation einer wässerigen Lösung von Blutlaugensalz und Salmiak (Himly).

Das sehr giftige Salz krystallisirt in farblosen Würfeln, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich sehr leicht, riecht nach Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure und verwandelt sich in eine stickstoffhaltige, braune Substanz. Es ist sehr flüchtig, verdampft bei 36° C., dissociirt sich aber beim Verdampfen, denn die Dichtigkeit seines Dampfes (0·79) entspricht der Dichtigkeit eines Gemenges von Ammoniakgas und Cyanwasserstoffsäuregas (Bineau[1]), Troost und Deville[2]).

Rhodanammonium; Sulfocyanammonium: NH_4SCN. — Der zweckmässige, von Liebig empfohlene Weg zur Darstellung dieses Salzes wurde schon 2. Abth., S. 903 bei Rhodanwasserstoffsäure mitgetheilt. Nach Millon und nach Zeise erhält man das Salz noch bequemer, wenn man von einem Gemenge aus Schwefelkohlenstoff, Weingeist und Ammoniakflüssigkeit, das einige Zeit gestanden hat, $^2/_3$ abdestillirt; es krystallisirt aus dem Rückstande: $CS_2 + 4NH_3 = NH_4SCN + (NH_4)_2S$. Nach Claus[3]) lässt man am zweckmässigsten ein Gemisch von 3000 Thln. concentrirter Ammoniakflüssigkeit, 3000 Thln. Alkohol und 700 bis 800 Thln. Schwefelkohlenstoff mehrere Tage stehen, destillirt bis auf $^1/_3$ ab und filtrirt die rückständige, farblos gewordene, noch heisse Flüssigkeit. Nach einem diesem ähnlichen Verfahren wird auch Rhodanammonium im Grossen dargestellt, indem man 100 Thle. Schwefelkohlenstoff mit 200 Thln. 85 procentiger Ammoniakflüssigkeit in einem Autoclaven erhitzt, der eine fortdauernde Mischung der beiden Flüssigkeiten gestattet[4]). Es ist auch im Gaswasser enthalten und kann aus diesem dargestellt werden (2. Abth., S. 743).

Das Salz ist in Wasser äusserst leicht auflöslich (100 Thle. Wasser lösen bei 0° 122·1 Thle., bei 20° 162·2 Thle.), auch löslich in Alkohol und schiesst aus letzter Lösung, sowie aus der concentrirten wässerigen Lösung, wenn dieselbe über Schwefelsäure gestellt wird, in grossen wasserhellen Blättern oder Tafeln an. Beim Auflösen in Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Mischt man 133 Thle. des Salzes mit 100 Thln. Wasser von 13·2°, so sinkt die Temperatur auf — 10° (Rüdorff). Das specifische Gewicht des Salzes ist 1·3075 bei 13° (Clarke), es schmilzt bei 159° (Reynolds) und geht bei längerem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 32, 230. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1863, 17. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 179, 112. — [4]) J. Tscherniak und H. Günzburg, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 140 u. 2024; 1882, 98.

Schmelzen in den isomeren Thioharnstoff über. Höher erhitzt entstehen Rhodanwasserstoffguanidin und Schwefelwasserstoff, später bilden sich Thioprussiamsäuren (2. Abth., S. 843 u. 909). In wässerigem Rhodanammonium lösen sich mehrere Metalloxyde, wie z. B. Quecksilberoxyd, Zinkoxyd, Silberoxyd, indem Doppelrhodanide entstehen (Fleischer [1]).

Kieselsaures Ammonium. — Im festen Zustande ist ein solches Salz nicht bekannt. Wässeriger Ammoniak löst etwas frisch gefällte, weniger getrocknete und geglühte Kieselsäure. Bringt man 100 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Ammoniakgehalt mit eben aus Wasserglas abgeschiedener Kieselsäure zusammen, so lösen sich 0·641 bis 1·156 Thle. SiO_2, von bei 100^0 getrockneter Kieselsäure werden 0·382 Thle., von geglühter amorpher Kieselsäure 0·375 Thle., von Quarz 0·00827 Thle. SiO_2 gelöst (A. Souchay [2]). Kohlensaures Ammonium löst nur sehr wenig Kieselsäure.

Kieselfluorammonium. — Zur Darstellung dieses Salzes sublimirt man ein Gemenge von Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium mit Salmiak (in Glasgefässen), oder man neutralisirt Kieselflusssäure mit wässerigem Ammoniak, wobei ein Ueberschuss des letzteren vermieden werden muss, da sonst Kieselsäure abgeschieden wird. Nach Stolba [3]) versetzt man $^1/_3$ der zu verarbeitenden Kieselflusssäure mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, fügt die übrigen $^2/_3$ der Säure hinzu, verdampft, filtrirt und lässt krystallisiren. Auch kann man durch Auflösen von Eisen in Kieseselflusssäure zuerst Kieselfluoreisen darstellen und die concentrirte Lösung desselben mit Salmiak zersetzen [4]).

Aus einer Lösung, die überschüssiges Fluorammonium enthält, krystallisirt das Salz, $3\,NH_4Fl, SiFl_4$, in tetragonalen Prismen (Marignac [5]), aus einer Lösung, die freie Flusssäure enthält, das Salz $2\,NH_4Fl, SiFl_4$, welches dimorph ist und entweder in tesseralen Octaëdern und Würfeloctaëdern oder in hexagonalen Tafeln krystallisirt. Das specifische Gewicht der Octaëder ist nach Topsoë 1·97, nach Stolba 1·9469 bei 14^0, nach dem Sublimiren 1·9966 bei $17·5^0$. Es verknistert beim Erhitzen schwach und sublimirt ohne zu schmelzen als zusammenhängende Masse. Das Kieselfluorammonium löst sich bei $1·75^0$ in 5·38 Thln. Wasser und in 1·8 Thln. heissem Wasser. 1 Thl. Salz löst sich ferner in $45^1/_2$ Thln. Weingeist von 31 Gewichtsprocenten.

Fluortitanammonium. — Das Salz, $2\,NH_4Fl, TiFl_4$, wird durch Zusatz von Ammoniak zu Titanfluorwasserstoffsäure (2. Abth., S. 993), bis die abgeschiedene Titansäure sich nicht mehr löst, und Abdampfen erhalten und bildet nach Marignac hexagonale Rhomboëder. Aus einer mit viel Fluorammonium versetzten Lösung des Salzes krystallisirt das Fluorid, $3\,NH_4Fl, TiFl_4$, in tetragonalen Krystallen (Marignac), die mit der entsprechenden Siliciumverbindung isomorph sind (Marignac [6]).

Fluorzirconiumammonium. — Es sind die beiden Verbindungen $2\,NH_4Fl, ZrFl_4$ und $3\,NH_4Fl, ZrFl_4$ bekannt, die mit den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 225. — [2]) Zeitschr. analyt. Chem. **11**, 182; vergl. Pribram, Pharm. Viertelj. **16**, 30; C. Struckmann, Ann. Chem. Pharm. **94**, 341. — [3]) Chem. Centr. 1877, 418. — [4]) Chem. Centr. 1875, 370. — [5]) Ann. min. [5] **15**, 221. — [6]) Ann. min. [5] **15**, 229.

Schwefelsaures Ammonium-Chromoxyd, Ammoniakchromalaun, $(NH_4)_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ oder $NH_4Cr(SO_4)_2 + 12 H_2O$. — Der Alaun wird aus schwefelsaurem Ammonium und schwefelsaurem Chromoxyd oder dichromsaurem Ammonium wie der entsprechende Kaliumalaun bereitet, und krystallisirt noch leichter als dieser in prächtig rubinrothen Octaëdern, welche leicht in grossen Dimensionen erhalten werden können und deren specifisches Gewicht nach Schrötter bei 21° 1·736, nach Petterson bei 20° 1·728 ist. Aus einer concentrirten Lösung des rothen schwefelsauren Chromoxyds fällt es bei Zusatz von schwefelsaurem Ammonium als Krystallmehl nieder. An der Luft verwittern die Krystalle langsam; bei 100° schmelzen sie zu einer grünen Flüssigkeit unter Abgabe von 18 Mol. Wasser (von den 24 Mol.), der Rückstand erstarrt zu einer gummiartigen Masse, welche die übrigen 6 Mol. Wasser enthält, die erst bei 200° entweichen. Die kalt bereitete violette Lösung wird bei 75° grün und krystallisirt dann nicht mehr, nach längerem Stehen kehrt die rothe Farbe zurück und mit ihr die Krystallisirbarkeit (Schrötter).

Chromsaures Ammonium. — Das neutrale Salz, $(NH_4)_2CrO_4$, wird erhalten, wenn man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Chromsäure verdunsten lässt. Es schiesst in gelben, luftbeständigen, in Wasser schwer löslichen Nadeln an, die beim Erhitzen grünes Oxyd zurücklassen. Das specifische Gewicht des Salzes ist nach Schröder 1·866, nach Abbot bei 12° 1·917. — Das dichromsaure Salz, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, erhält man, nach Böttger[1]), am besten auf die Weise, dass man eine Auflösung von Chromsäure in zwei Theile theilt, den einen mit Ammoniak genau neutralisirt, dann den anderen zugibt und hierauf die Lauge über Schwefelsäure verdampfen lässt. Mit der Zeit schiessen grosse, rothe, monokline Krystalle an, die mit denen des Kaliumsalzes nicht isomorph sind, aber in sehr naher Beziehung zu denselben stehen. Die Zusammensetzung ist von Richmond und Abel[2]) bestätigt worden, gegen Darby[3]), der das Salz nicht für ein Ammoniumsalz, sondern für ein Ammoniakderivat hielt. Das specifische Gewicht des Salzes ist nach Schiff 2·367, nach Abbot 2·15. Es zersetzt sich noch unter Glühhitze mit lebhafter Feuererscheinung, indem sich die Zersetzung durch die ganze Masse hindurchzieht und voluminöses, aufgerollten Theeblättern gleichendes, grünes Chromoxyd entsteht (Böttger). Mischt man das Salz innig mit $^1/_2$ Thl. Pikrinsäure, so verbrennt das Gemisch bei Berührung mit einem glimmenden Spahne unter Funkensprühen und es hinterbleibt lockeres, hellgrünes Chromoxyd[4]). Durch Einwirkung von Flusssäure auf das Salz entsteht nach L. Varenne[5]) eine Verbindung, NH_4Fl, CrO_3 oder $(NH_4)_2CrO_4, CrO_2Fl_2$.

Ein trichromsaures Ammonium, $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, wird wie das entsprechende Kaliumsalz erhalten und bildet dunkelgranatrothe, rhombische oder monokline Säulen, die beim Erhitzen verpuffen (Siewert). Rammelsberg[6]) erhielt aus einer, zur Hälfte mit Ammoniak neutra-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **47**, 339. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **76**, 251. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 204. — [4]) Böttger, J. pr. Chem. **103**, 314. — [5]) Compt. rend. **91**, 989. — [6]) Pogg. Ann. **94**, 516.

lisirten Lösung von reiner Chromsäure, beim Verdampfen unter dem Exsiccator, ein braungelbes, efflorescirendes Salz, das sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzte. Es entsprach annähernd der Formel $(NH_4)_2Cr_6O_{19} + 10H_2O$.

Chromsaures Ammonium-Kalium. — Eine warm gesättigte Lösung von dichromsaurem Kalium, mit Ammoniak neutralisirt, gibt bei Frostkälte oder beim langsamen Verdunsten das Doppelsalz KNH_4CrO_4 in gelben Krystallen, die an der Luft rothgelb werden, indem Ammoniak entweicht (Johnson[1]).

Molybdänsaures Ammonium. — Das normale Salz, $(NH_4)_2MoO_4$, wird durch Auflösen von Molybdänsäure in höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Ausfällen mit Weingeist in kleinen, vierseitigen Prismen erhalten, welche wasserfrei sind und nach Marignac[2]) und Keferstein[3]) dem monoklinen Systeme angehören. Flückiger[4]) erhielt es durch Auflösen des trimolybdänsauren Salzes, $(NH_4)_2Mo_3O_{10} + H_2O$, in concentrirtem, erwärmtem Ammoniak in zolllangen Nadeln. Die Krystalle verwittern, wahrscheinlich durch Verlust von Ammoniak, ziemlich rasch (Marignac). Lässt man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak freiwillig verdunsten oder dampft man dieselbe ein, so erhält man grosse, klare, farblose, monokline Prismen von der Zusammensetzung $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, die sich an der Luft nicht verändern und das gewöhnliche molybdänsaure Ammonium bilden. Berzelius hielt dies Salz für das normale, Svanberg und Struve und Berlin gaben demselben die Formel $(NH_4)_4Mo_5O_{17} + 3H_2O$, Marignac und Delffs NH_4HMoO_4, Delafontaine stellte die angegebene Formel auf. Rammelsberg[5]) erhielt aus der Mutterlauge des Salzes kleine, durchsichtige, glänzende, monokline Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 12H_2O$.

Ein dimolybdänsaures Ammonium, $(NH_4)_2Mo_2O_7$, krystallisirt nach Svanberg und Struve aus der Mutterlauge des normalen Salzes, ein trimolybdänsaures Salz, $(NH_4)_2Mo_3O_{10} + H_2O$, scheidet sich zuweilen aus der wässerigen Lösung von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ in seidenglänzenden Nadeln aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich sind. Kämmerer[6]) beobachtete, dass sich dasselbe aus einer ammoniakalischen Molybdänsäurelösung, welche nach sechs- bis siebenmonatlichem Stehen eine saure Reaction zeigte, in aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden, gerstenkorngrossen Warzen abgesetzt hatte. Ein tetramolybdänsaures Salz, $(NH_4)_2Mo_4O_{13} + 2H_2O$, entsteht nach Berlin, wenn man zu einer Lösung des gewöhnlichen molybdänsauren Ammoniums so lange Salpetersäure oder Salzsäure hinzusetzt, bis die Flüssigkeit zu einem Magma feiner Nadeln erstarrt.

Versetzt man molybdänsaures Ammonium mit einer Lösung von Molybdändioxyd in Salzsäure, so entstehen nach Rammelsberg[7]) unter dem blauen Niederschlage braune Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O, 2MoO_2, 4MoO_3 + 9H_2O$.

---

[1]) J. pr. Chem. 62, 261. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1855, 374. — [3]) Pogg. Ann. 99, 275. — [4]) Pogg. Ann. 86, 594. — [5]) Pogg. Ann. 127, 298. — [6]) J. pr. Chem. [2] 6, 358. — [7]) Pogg. Ann. 127, 291.

Das phosphormolybdänsaure Ammonium ist schon 2. Abth., S. 1132 u. f. beschrieben [1]).

Wolframsaures Ammonium. — Behandelt man Wolframsäure mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine Auflösung von neutralem Salze, $(NH_4)_2WO_4$, wie daran zu erkennen ist, dass sie, mit einem Calciumsalze vermischt, einen Niederschlag von neutralem wolframsaurem Calcium gibt. Im festen Zustande ist das Salz noch nicht erhalten worden.

Lässt man die Lösung der Wolframsäure in Ammoniakflüssigkeit langsam verdunsten, so schiesst aus derselben ein saures Salz in glasglänzenden, triklinen Nadeln oder in ebenfalls triklinen, tafelförmigen, zuweilen lamellären Krystallen an (Marignac [2]). Es wurde früher für das diwolframsaure Salz, $(NH_4)_2W_2O_7 + 2H_2O$, gehalten, ist aber, nach Lotz [3]) und Scheibler [4]), $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6H_2O$, nach Marignac [5]) $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 11H_2O$ [6]) und wird als parawolframsaures Ammonium bezeichnet. Von kaltem Wasser bedarf das Salz ungefähr 26 Thle., um gelöst zu werden, und selbst Ammoniakflüssigkeit löst es nicht sehr leicht wieder auf. Beim Erhitzen gibt es Ammoniak, Wasser und blaues Wolframoxyd, wenn die Luft ausgeschlossen ist, oder Wolframsäure, wenn die Luft Zutritt hat. Zersetzt man Krystalle durch Erhitzen an der Luft, so behält die entstehende Säure die Form der Krystalle (Afterkrystalle).

Wird die Auflösung der Wolframsäure in Ammoniakflüssigkeit nicht bei gewöhnlicher oder doch nur wenig erhöhter Temperatur, sondern in der Wärme verdampft, so entstehen kleine, glasglänzende monokline Krystalle, welche nur halb so viel Wasser als die Krystalle des vorigen Salzes enthalten, welche nämlich der Formel $(NH_4)_6W_7O_{24} + 3H_2O$ oder $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 5H_2O$ entsprechen. Von dem Wasser entweichen $^2/_3$ bei 160° C. Löst man die Krystalle in Wasser und lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so schiessen daraus wieder Krystalle des vorhergehenden Salzes an (Lotz, Scheibler [7]).

Nach Marignac erhält man durch Lösen des Salzes in siedendem Wasser und Abkühlen trikline Krystalle des Salzes $(NH_4)_4W_5O_{17} + 5H_2O$. Durch Umkrystallisiren desselben erhielt Marignac einmal Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_6W_8O_{27} + 8H_2O$. Giesst man eine Lösung von 1 Mol. Na_2WO_4 in eine siedende Lösung von 4 Mol. Salmiak, so entweicht Ammoniak und es scheiden sich perlglänzende Schuppen aus, die nach Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren die Zusammensetzung $Na_2(NH_4)_8W_{12}O_{41} + 5H_2O$ besitzen (Lotz [8]). Auch indem man ein Gemenge der gewöhnlichen wolframsauren Salze von Natrium und Ammonium krystallisiren lässt, werden Doppelsalze erhalten (Marignac).

Metawolframsaures Ammonium. — An den Ammoniumsalzen der Wolframsäure wurde die Existenz einer löslichen Modification der Wolframsäure zuerst wahrgenommen.

---

[1]) Ueber einige ältere Angaben bezüglich dieses Salzes, namentlich diejenigen von Lipowitz, siehe die vierte Auflage dieses Buches, 3. Abth., S. 514 u. ff. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **69**, 25. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **91**, 49. — [4]) J. pr. Chem. **80**, 208. — [5]) A. a. O. — [6]) Einmal wurde von Marignac in dieser Weise ein Salz, $(NH_4)_8W_3O_{13} + 3H_2O$, erhalten. — [7]) J. pr. Chem. **42**, 121; **48**, 232. — [8]) Ann. Chem. Pharm. **91**, 57.

Wenn man eine Auflösung des gewöhnlichen sauren oder parawolframsauren Ammoniums anhaltend sieden lässt, so entsteht in derselben ein sehr leicht lösliches Ammoniumsalz, das nach dem Eindampfen der Lösung bis zur Syrupsconsistenz — wobei man das sich früher ausscheidende, noch unzersetzte, gewöhnliche Salz vorher entfernt — in stark glänzenden Octaëdern anschiesst, die an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Die Umwandlung des gewöhnlichen Salzes in dies leicht lösliche, octaëdrische erfolgt rascher, wenn man der Lösung beim Sieden etwas Salpetersäure oder Salzsäure zusetzt; aber die Trennung des salpetersauren Ammoniums und Chlorammoniums ist dann nicht leicht zu bewerkstelligen (Laurent, Lotz). Erhitzt man das gewöhnliche Salz in einem Oelbade bei 250° bis 300° so lange, als noch Ammoniak entweicht, und löst den Rückstand in Wasser, so krystallisirt ebenfalls das octaëdrische Salz (Scheibler), ebenso resultirt es, wenn man eine Lösung von wolframsaurem Ammonium mit frisch gefälltem Wolframsäurehydrat unter Ersetzung des dabei verdampfenden Wassers kochen lässt und zur Krystallisation bringt (Riche, Margueritte).

Das octaëdrische Salz wurde zuerst von Laurent als metawolframsaures Ammonium bezeichnet und ist der Typus für die ganze Masse der Metawolframsäuresalze geworden. Margueritte, welcher das Salz zuerst darstellte, gab ihm die Formel $(NH_4)_2W_3O_{10} + 5H_2O$, Lotz $(NH_4)_2W_4O_{13} + 7^1/_2H_2O$, Scheibler stellte die jetzt allgemein angenommene Formel $(NH_4)_2W_4O_{13} + 8H_2O$ fest. Das Salz krystallisirt, wie schon gesagt, in Octaëdern, und zwar in tetragonalen, welche von Reguläroctaëdern nur wenig abweichen, und ist mit dem Kaliumsalze isomorph. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft und verlieren schon bei 100° fast alles Wasser. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. 1 Thl. löst sich bei 1·5° in 0·84 Thln. Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur in 0·35 Thln. Die bei 40° gesättigte Lösung wird beim Erkalten fast ganz fest. Zersetzt man die concentrirte Lösung des Salzes mit Weingeist, so fällt ein Salz mit 6 Mol. H_2O [also $(NH_4)_2W_4O_{13} + 6H_2O$], in dünnen, rhombischen Tafeln nieder (Marignac[1]). Lässt man die mit Salzsäure versetzte Lösung des Salzes freiwillig verdunsten, so erhält man klare, farblose, wahrscheinlich trikline Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_6W_{16}O_{51} + 17H_2O$, welche an der Luft rasch verwittern und beim Umkrystallisiren in gewöhnliches, metawolframsaures Salz übergehen (Marignac).

Uransaures Ammonium, $(NH_4)_2U_2O_7$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von salzsaurem oder salpetersaurem Uranyl als gelbes, wasserhaltiges Pulver nieder, das sich bei 100° nicht verändert, bei höherer Temperatur unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak, Wasser und Uranoxyduloxyd zersetzt (Arfedson, Stolba[2]). Das kohlensaure Uranyl-Ammonium ist schon 2. Abth., S. 1192 beschrieben.

Ammoniumdihypovanadat, $(NH_4)_2V_4O_9 + 3H_2O$. Das Salz entsteht, wenn man zu der Lösung eines Divanadylsalzes (2. Abth., S. 1212) so lange Ammoniak setzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder völlig gelöst hat, und scheidet sich beim Aufbewahren der schwarz-

[1]) Ann. chim. phys. [4] 3, 74. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 3, 74.

braunen Flüssigkeit im geschlossenen Gefässe als braunes Krystallpulver aus, das schnell mit Ammoniakflüssigkeit, dann mit Weingeist, dem etwas Essigsäure zugesetzt, gewaschen und im Vacuum getrocknet wird (Crow[1]).

Vanadinsaures Ammonium. — Das metavanadinsaure Salz, $(NH_4)VO_3$, ist wichtig, weil es das Mittel abgibt, das Vanadin aus seinen Verbindungen und aus vanadinhaltigen Substanzen zu scheiden. Es wird, wie wir schon 2. Abth., S. 1202 angegeben, erhalten, wenn man Stücke Salmiak in Lösungen des Kalium- oder Natriumsalzes legt. Es scheidet sich in krystallinischen Körnern oder als weisses Pulver aus, und die Flüssigkeit hält nur wenig davon zurück, wenn sie mit Salmiak völlig gesättigt ist. Alkohol fällt den Rest aus, so dass dies Salz nach v. Hauer zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure benutzt werden kann. Man wäscht es anfangs mit Salmiaklösung, zuletzt mit Alkohol. In kochendem Wasser unter Zusatz von Ammoniakflüssigkeit gelöst, gibt es beim Erkalten immer nur krystallinische Körner. Beim Erhitzen verliert es alles Ammoniak und hinterlässt bei Luftzutritt durch etwas Vanadintetroxyd verunreinigte Vanadinsäure, im Sauerstoffstrome erhitzt, reine Vanadinsäure (Roscoe[2]). Ein lösliches vanadinsaures Ammonium entsteht nach Berzelius durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Vanadinsäure in starkem Ammoniak in undeutlichen, citronengelben Krystallen.

Ein divanadinsaures Salz, $(NH_4)_2V_4O_{11} + 4H_2O$, wird erhalten, wenn man zu einer fast kochenden Lösung des metavanadinsauren Salzes kleine Mengen concentrirter Essigsäure setzt, bis die gelbe Lösung bleibend roth wird, und die Flüssigkeit erkalten lässt. Es bildet grosse, morgenrothe, luftbeständige Krystalle, welche sich in Wasser lösen und durch Salmiak oder Weingeist aus der Lösung wieder gefällt werden (Guyard, v. Hauer[3]). Löst man das durch Weingeist gefällte Salz in warmem Wasser und erhitzt die klare, rothe Lösung im Wasserbade, so scheidet sich trivanadinsaures Salz, $(NH_4)_2V_6O_{16}$, in goldglänzenden, mikroskopischen Tafeln aus und es bleibt metavanadinsaures Salz in Lösung:



$$2(NH_4)_2V_4O_{11} = (NH_4)_2V_6O_{16} + 2NH_4VO_3.$$

Wie schon 2. Abth., S. 1215 angegeben, ist auch die Metavanadinsäure Gerland's wahrscheinlich dieses Ammoniumsalz.

Tantalsaures Ammonium, $(NH_4)_2Ta_6O_{16} + 5H_2O$, wird nach H. Rose[4]) aus einer Lösung des Natriumsalzes durch Salmiak gefällt und ist ein dem frisch gefällten Chlorsilber ähnlicher, nach dem völligen Auswaschen des Salmiaks etwas in Wasser löslicher Niederschlag.

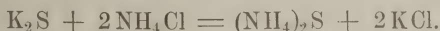
Ammoniumtantalfluorid, $(NH_4)_2TaFl_7$. — Wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Tantalsäure in überschüssiger Flusssäure erhalten und bildet dünne, quadratische und oblonge Blätter des

---

1) Chem. Soc. J. 30, 460. — 2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 104. — 3) Wien. Akad. Ber. 21, 337. — 4) Pogg. Ann. 102, 57.

tetragonalen Systems (Marignac[1]). Löst man Tantalsäurehydrat in concentrirtem, wässerigem Fluorammonium, so entstehen reguläre Octaëder von Ammoniumtantaloxyfluorid, $3NH_4Fl, TaOFl_3$, oder bei Gegenwart von überschüssiger Flusssäure das saure Salz $HFl, 3NH_4Fl, TaOFl_3$.

Ammoniumnioboxyfluorid. — In ähnlicher Weise, wie die entsprechende Tantalverbindung, sind die Niobverbindungen: $3NH_4Fl, NbOFl_3$, $2NH_4Fl, NbOFl_3$, $5NH_4Fl, 3NbOFl_3 + H_2O$, $NH_4Fl, NbOFl_3$ und $3NH_4Fl, NbFl_5, NbOFl_3$, erhalten (Marignac[2]).



Ammonium und Schwefel.

Einer jeden von den fünf Verbindungen des Kaliums mit Schwefel (Seite 240) entspricht eine Verbindung des Ammoniums mit Schwefel, und ausserdem ist noch ein höheres Sulfuret des Ammoniums, das Siebenfach-Schwefelammonium, bekannt, welches in der Kaliumreihe bislang noch fehlt. Die Sulfide oder Sulfurete des Ammoniums sind sämmtlich Sulfobasen die mit vielen Sulfosäuren, z. B. mit Arsensulfiden und Antimonsulfiden, Verbindungen eingehen.

Nach Berzelius kann man alle die Ammoniumsulfurete, welche den Kaliumsulfureten entsprechen, dadurch erhalten, dass man die letzteren mit Salmiak mengt, und das Gemenge in einem Destillirapparate gelinde erwärmt. Das Kalium und Ammonium wechseln ihre Plätze, Chlorkalium bleibt zurück, die resp. Ammoniumsulfurete sublimiren; also:

$$K_2S + 2NH_4Cl = (NH_4)_2S + 2KCl.$$

Es ist hierbei erforderlich, dass das Chlorammonium im Ueberschusse vorhanden sei, wenn das resp. Kaliumsulfuret nicht das Persulfuret (Pentasulfuret) ist, weil sich sonst aus den niederen Schweflungsstufen diese höchste bildet, auf Kosten des Schwefels vom Schwefelammonium, wodurch Ammonium, zersetzt in Ammoniakgas und Wasserstoffgas, frei wird. Fritzsche hat gelehrt, mehrere der höheren Schweflungsstufen des Ammoniums auf anderem Wege zu gewinnen (siehe unten).

Einfach-Schwefelammonium.

Ammoniummonosulfid, Ammoniumsulfuret.

Formel: $(NH_4)_2S$. — Moleculargewicht = 68.

Wenn man Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zusammentreten lässt, so vereinigen sich dieselben

[1]) Ann. chim. phys. [4] 9, 272. — [2]) Ann. chim. phys. [4] 8, 38.

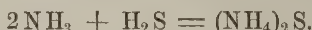
stets zu gleichem Volumen, indem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, das ist Ammoniumsulfhydrat, entsteht:



$$NH_3 + H_2S = NH_4SH.$$

Die Verbindung, welche dem Natriumsulfhydrat und andererseits dem Ammoniumhydroxyd entspricht, condensirt sich zu farblosen Blättchen, welche äusserst flüchtig sind, alkalich reagiren, durchdringend nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechen und an der Luft gelb werden, indem sich eine höhere Schweflungsstufe des Ammoniums bildet. Die Dampfdichte ist nach Bineau = 0·884, nach Deville und Troost bei 56·7° = 0·89, also die eines Gemenges gleicher Volumina Ammoniak und Schwefelwasserstoff [1]).

Das Ammoniumsulfuret entsteht, nach Bineau, nur dann auf dem angegebenen Wege, wenn man 2 Volumina Ammoniakgas und 1 Volumen Schwefelwasserstoffgas bei einer Temperatur von — 18° C. auf einander einwirken lässt:



$$2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S.$$

Es gleicht im Aeussern dem Sulfhydrat [2]). An der Luft gibt es sogleich Ammoniakgas aus, indem Sulfhydrat entsteht:



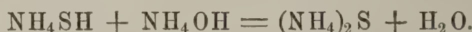
$$(NH_4)_2S = NH_4SH + NH_3.$$

Wird Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit geleitet bis zur Sättigung, so resultirt eine Lösung von Ammoniumsulfhydrat, welche unter dem Namen Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak sehr häufig als Reagens in Anwendung kommt:



$$NH_4OH + H_2S = NH_4SH + H_2O.$$

Vermischt man diese Lösung mit eben so viel Ammoniakflüssigkeit, als man mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt hat, so entsteht eine Lösung des Sulfurets:



$$NH_4SH + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O.$$

Beide Lösungen sind farblos, werden aber an der Luft gelb. In der Lösung des Sulfurets wird nämlich ein Theil des Schwefels durch den Sauerstoff der Luft deplacirt, das so entstandene Ammoniumoxyd zerfällt sogleich in Ammoniak und Wasser, und der deplacirte Schwefel löst sich in dem noch unzersetzten Sulfuret auf, damit ein schwefelreicheres Sulfuret (zuerst Bisulfuret) bildend, z. B.:



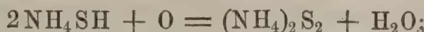
$$2(NH_4)_2S + O = (NH_4)_2S_2 + H_2O + 2NH_3.$$

Gleichzeitig wird aber auch ein Theil des Schwefels zu unterschwefliger Säure oxydirt. Bei fortgesetzter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft scheidet sich Schwefel ab, oft krystallinisch, und endlich wird alles Ammonium oxydirt, so dass das Endresultat der Zersetzung eine ammoniakalische Lösung von unterschwefligsaurem Ammonium ist, in wel-

---

[1]) Kopp, Ann. Chem. Pharm. **105**, 309; Horstmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 74. — [2]) Bringt man festes gepulvertes Ammoniumsulfid in auf 0° abgekühlte Ammoniakflüssigkeit, so entstehen nach Maumené durchscheinende Krystalle der Verbindung $(NH_4)_2S, 4NH_3$.

cher Schwefel liegt (S. 240). — In der Lösung des Sulfhydrats wird anfangs wohl nur der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser oxydirt, wodurch geradeauf Bisulfid entsteht, nach der Gleichung:

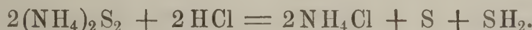


$$2NH_4SH + O = (NH_4)_2S_2 + H_2O;$$

dann wird das Bisulfid durch fernere Einwirkung des Sauerstoffs in der oben angegebenen Weise zerlegt, so dass die Endproducte dieselben sind.

Sowohl die Lösung des Sulfurets, als auch die des Sulfhydrats, lösen Schwefel auf — die letztere unter Entweichen des Schwefelwasserstoffs — so dass man durch Digestion derselben mit Schwefel sehr leicht Lösungen von Polysulfiden erhalten kann. Solche schwefelhaltige Lösungen (gelbes Schwefelammonium) sind für manche Zwecke den farblosen vorzuziehen.

Durch Säuren werden die Lösungen des Sulfurets, des Sulfhydrats, sowie die aus diesen durch Digestion mit Schwefel und durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entstandenen Lösungen von Polysulfiden gerade so zersetzt, wie die Lösungen der analogen Kaliumverbindungen. Das Ammonium und der Wasserstoff der Säure tauschen die Plätze aus, das Sulfuret gibt 1 Aeq. Schwefelwasserstoff, das Sulfhydrat gibt 2 Aeq. Schwefelwasserstoff, die Polysulfide geben 1 Aeq. Schwefelwasserstoff und lassen so viele Atome Schwefel fallen, als über 1 Atom darin enthalten sind, z. B.:



$$2(NH_4)_2S_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + S + SH_2.$$

Ist in diesen Lösungen gleichzeitig Unterschwefligsäuresalz vorhanden, so wird auch dies bei vermehrtem Zusatz von Säuren zerlegt. Siehe *Sulfur praecipitatum*, 1. Abth., S. 560, wo nur anstatt Kalium, Ammonium zu setzen ist[1]).

Das Schwefelammonium löst Sulfide elektronegativer Metalle (z. B. Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) auf, indem sich Sulfosalze bilden, z. B.:



$$As_2S_3 + 2NH_4SH = 2NH_4AsS_2 + SH_2.$$

Vierfach-Schwefelammonium.

Ammoniumtetrasulfid.

Formel: $(NH_4)_2S_4$. — Moleculargewicht = 164.

Leitet man in die Flüssigkeit, aus welcher das gleich zu beschreibende Pentasulfid krystallisirt ist, unter starker Abkühlung derselben, abwechselnd Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, so gesteht dieselbe endlich zu einem schwefelgelben, krystallinischen Magma. Beim Erwärmen löst sich dasselbe unter Entweichen von etwas Ammoniumsulfuret, und

---

[1]) Wittstein (Vierteljahrschr. f. Pharm. 8, 210) hat darauf aufmerksam gemacht, dass das wässerige Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium Kohlenstoff aufgelöst enthalten und dieses zu Täuschungen bei Analysen Anlass geben könne.

beim Erkalten schiessen dann aus der Lösung schwefelgelbe, durchsichtige Krystalle an. Diese sind, nach Fritzsche[1]) das Ammoniumtetrasulfid (Vierfach-Schwefelammonium). Sie halten sich nur, wenn sie, mit der Mutterlauge befeuchtet, von einer mit Schwefelammonium gesättigten Atmosphäre umgeben sind. An der Luft entwickeln sie Ammoniak und Schwefelwasserstoff und werden roth, dann hellgelb, wie fein zertheilter Schwefel. Wasser löst dieselben leicht; die concentrirte Auflösung hält sich gut, die verdünnte trübt sich durch Abscheidung von Schwefel, besonders beim Ewärmen. Von Alkohol werden die Krystalle leicht und unzersetzt gelöst, die Lösung zersetzt sich aber an der Luft noch schneller als die wässerige Lösung. Beim Erhitzen geben sie Sulfhydrat und hinterlassen Schwefel.

Durch fortgesetzte Behandlung der Mutterlauge des Tetrasulfids mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas das Trisulfid und Bisulfid zu erhalten, gelang Fritzsche nicht; es bildeten sich grosse, farblose Blätter von Sulfhydrat.

Fünffach-Schwefelammonium.

Ammoniumpentasulfid.

Formel: $(NH_4)_2S_5$. — Moleculargewicht = 196.

Wenn man in eine Lösung von Ammoniumsulfhydrat (mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Ammoniakflüssigkeit) Schwefel bringt und zugleich Ammoniakgas einleitet, dann das freie Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, sie hierauf wiederum, unter Zusatz von Schwefel, mit Ammoniakgas behandelt und nun nochmals Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet, so wird dieselbe so gesättigt, dass sie zu einem krystallinischen Magma erstarrt, welches sich beim Erwärmen auf 40 bis 50° C. zu einer klaren Flüssigkeit löst, aus der bei langsamem Erkalten in einer verschlossenen Flasche grosse, orangefarbene Säulen anschiessen. Diese sind, nach Fritzsche[2]), Ammoniumpentasulfid (Fünffach-Schwefelammonium). Sie überziehen sich an der Luft sehr bald mit einer gelben Kruste von Schwefel und werden endlich vollständig zersetzt; es scheidet sich krystallinischer Schwefel aus, Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Sulfhydrat?) entweichen, und ein Theil des Schwefelammoniums wird zu unterschwefligsaurem Ammonium oxydirt, das aus der schwefelgelben Masse durch Wasser ausgezogen werden kann. Auch in verschlossenen Gefässen gibt die Verbindung sehr bald Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Sulfhydrat?) aus, und es entsteht eine rubinrothe Verbindung, von welcher sogleich die Rede sein wird; das Gefäss beschlägt, wegen einer Spur von eingeschlossenem Wasser, mit einer gelblichen Flüssigkeit. In Wasser geworfen, bildet das Ammoniumpentasulfid eine citronengelbe Auflösung einer niedrigeren Schweflungsstufe (Bisulfid?) und es scheidet sich Schwefel in zähem Zustande aus, der aber bald zu mikroskopischen Krystallen erstarrt. Alkohol gibt anfangs eine citronengelbe Auflösung, nach einiger Zeit aber scheiden sich Krystalle von Schwefel ab.

---

[1]) J. pr. Chem. 32, 313. — [2]) Ibid. 32, 313.

Siebenfach-Schwefelammonium.

Ammoniumheptasulfid.

Formel: $(NH_4)_2S_7$. — Moleculargewicht = 260.

Die rubinrothen Krystalle, welche zurückbleiben, wenn man das Pentasulfid in einem geräumigen, mit trockner Luft erfüllten Gefässe sich zersetzen lässt, sind, nach Fritsche[1]), Ammoniumheptasulfid (Siebenfach-Schwefelammonium). Man erhält dieselben auch, wenn man die Lösung des Pentasulfids in seiner Mutterlauge (siehe oben) in einer Schale unter einer grossen, auf einer Glasplatte ruhenden Glocke erkalten lässt. Es verflüchtigt sich dabei eine nicht unbedeutende Menge eines niederen Sulfurets (Sulfhydrat?), und setzt sich in wässeriger Form an die Wände der Glocke an. Im Allgemeinen hat das Heptasulfid die Eigenschaften des Pentasulfids, es hält sich aber an der Luft etwas besser als dies und lässt sich in ganz damit gefüllten Gefässen ohne merkliche Zersetzung aufbewahren. Auch in Wasser zersetzt es sich etwas schwieriger.

Liquor Beguini. — Der *Liquor Beguini* (*Liquor fumans Boyli; Hepar Sulfuris volatile*, flüchtige Schwefelleber) besteht im Wesentlichen aus Ammoniumpolysulfiden. Man bereitet denselben durch Destillation eines Gemenges von 3 Thln. gelöschtem Kalk, 2 Thln. Salmiak und 1 Thl. Schwefel. Die Vorlage muss anlutirt, aber mit einem Sicherheitsrohre versehen sein. Man erhitzt zuletzt bis zum Glühen des Inhalts der Retorte. Nach neueren Vorschriften soll man 3 Thle. Wasser in der Vorlage vorschlagen. Das Präparat ist eine dunkelgelbe, an der Luft weisse Nebel bildende Flüssigkeit, von durchdringendem Geruche; sie kann noch Schwefel auflösen, wodurch sie die Eigenschaft an der Luft zu rauchen verliert, und gibt bei der Zersetzung durch Säuren Schwefelwasserstoff, unter Ausscheidung von Schwefel. Es kann durch eine Lösung von Schwefel in Ammoniumsulfuret ersetzt werden. Die Hannoversche Pharmacopoe hatte unter dem Namen *Liquor ammonii sulfurati* oder *Spiritus sulfuratus Beguini* ein Präparat in ihren Arzneischatz aufgenommen, welches sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mischung von einer Unze (30 g) Schwefel und sechs Unzen Ammoniakflüssigkeit, bis zur Lösung des ersteren, bei möglichstem Abschlusse der Luft darstellen liess.

Wird Ammoniakflüssigkeit von 0·885 specifischem Gewichte mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Schwefelpulver in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Tage auf 90 bis 100° C. erhitzt, so resultirt eine braunrothe, nicht dickflüssige Lösung, die beim Ausgiessen theilweise durch ausgeschiedenen Schwefel erstarrt. Beim Vermischen der Lösung mit absolutem Alkohol scheiden sich Krystallblättchen von unterschwefligsaurem Ammonium aus und in der dann bleibenden Flüssigkeit sind vorzugsweise Polysulfide des Ammoniums enthalten. Es ist also eine Lösung von Ammonium-Schwefelleber entstanden. Schwefel wirkt also bei höherer Temperatur und unter Druck auf Ammoniakflüssigkeit wie auf Alkalilauge (Flückinger[2]).

---

[1]) J. pr. Chem. **24**, 260. — [2]) Chem. Centr. 1863, 515.

Ammonium und Selen.

Selenammonium, $(NH_4)_2Se$. — 1 Vol. Selenwasserstoff verdichtet sich mit 2 Vol. Ammoniakgas, wenn letzteres im Ueberschusse vorhanden, zu einer weissen Masse von Ammoniumselenid. Bei überschüssigem Selenwasserstoffgas vereinigen sich gleiche Volumina der beiden Gase zu krystallisirtem Selenwasserstoff-Selenammonium, NH_4SeH (Ammoniumselenohydrat). Beide Verbindungen werden an der Luft roth, in Folge der Ausscheidung von Selen, und lösen sich in Wasser (lufthaltigem) zu einer rothen Flüssigkeit (Bineau). Destillirt man Selenkalium mit Salmiak, so geht eine rothe Flüssigkeit über, welche ebenfalls eine Selenverbindung des Ammoniums enthält.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniums.

Die Wege zur Erkennung des Ammoniums in seinen Verbindungen sind bei Ammoniak angegeben worden (2. Abth., S. 120). Sie gründen sich darauf, dass aus allen diesen Verbindungen durch stark alkalische Basen, wie Natron und Kalk, Ammoniak entwickelt wird, welches durch den Geruch oder auf andere Weise zu erkennen ist.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniums ist je nach den zu untersuchenden Verbindungen verschieden. In allen Verbindungen, welche beim Behandeln mit Salzsäure und Eindampfen, in Chlorammonium (Salmiak) verwandelt werden, kann man die Menge des Ammoniums aus dem Gewichte des so erhaltenen Salmiaks finden. 100 Salmiak enthalten 33·64 Ammonium, entsprechend 48·6 Ammoniumoxyd.

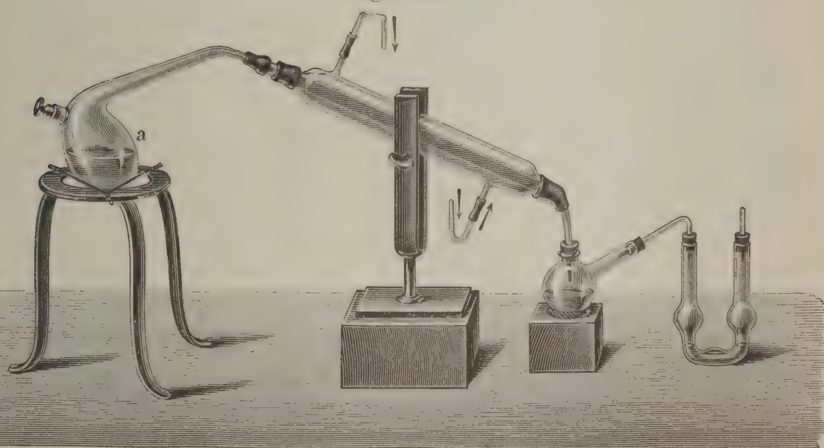
Aus allen in Wasser löslichen Ammoniumsalzen lässt sich das Ammonium durch Platinchlorid als Ammonium-Platinchlorid fällen und auf diese Weise quantitativ bestimmen, wenn die freiwerdende Säure in Weingeist löslich ist. Im Wesentlichen wird so operirt, wie bei der Fällung des Kaliums durch Platinchlorid (S. 252). Man sorgt dafür, dass hinreichend Platinchlorid vorhanden ist, und dass die Flüssigkeit nicht zu sauer ist. Das auf dem Filter gesammelte Platindoppelsalz kann bei 100° C. getrocknet und gewogen werden (100 enthalten 8·07 Ammonium, entsprechend 11·66 Ammoniumoxyd), wird jedoch dann stets durch Glühen zersetzt und das rückständige Platin gewogen. Das Glühen muss äusserst vorsichtig ausgeführt werden, weil bei jähem Erhitzen ein Theil des Platinsalzes als Staub weggeht. Man erhitzt das Doppelchlorid, eingehüllt in das Filter, ganz allmälig bis zur Verkohlung des Papiers und brennt schliesslich die Kohle im offenen, schief gelegten Tiegel bei gesteigerter Hitze weg. 100 Platin entsprechen 18·25 Ammonium, 26·37 Ammoniumoxyd.

Andere Methoden zur quantitativen Bestimmung des Ammoniums werden in der Regel nur angewandt, wenn die beschriebenen Methoden wegen des gleichzeitigen Vorkommens störender Körper nicht befolgt

werden können. Die Bestimmung des Ammoniums aus der Menge des Ammoniaks, das durch alkalische Basen aus den Ammonium-Verbindungen entwickelt wird, ist der allgemeinsten Anwendung fähig und kommt mannigfach modificirt in Anwendung.

Ist man sicher, dass neben Ammoniumverbindungen nicht stickstoffhaltige Körper vorhanden sind, welche beim Erhitzen mit Natronlauge oder Kalkmilch, in Folge von Zersetzung, Ammoniak entwickeln, so erhitzt man die zu untersuchende Substanz oder Flüssigkeit mit Natronlauge oder Kalkmilch in einem geeigneten Destillirapparate und fängt die Dämpfe in einer gemessenen Menge Normalsäure auf. Als Destillirapparat können ein kleiner Kolben oder ein Kochfläschchen dienen; sie werden mit einem gläsernen Kühlrohre verbunden, dessen Ende eben in die Säure taucht. Oder man verbindet den Kolben, resp. die Kochflasche mit dem bei Salpetersäure (2. Abth., S. 207) abgebildeten Absorptionsfläschchen. Scheibler[1]) lässt die Dämpfe aus einer tubulirten Retorte, deren Hals passend ausgezogen ist, in den Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat oder einen ähnlichen Absorptionsapparat treten. Am zweckmässigsten ist eine Combination der genannten Apparate, wie sie die Fig. 111 zeigt. Die Normalsäure kommt zum grösseren Theile in die Vorlage, der Rest in

Fig. 111.



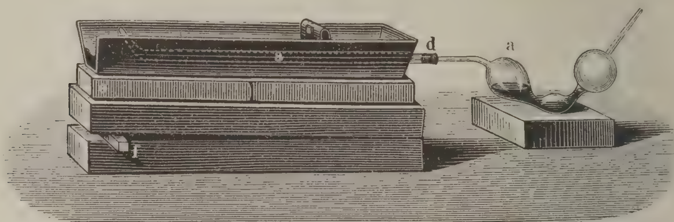
das U-Rohr. Färbt man die Normalsäure durch Lackmustinctur röthlich, so kann man in allen Fällen während der Destillation erkennen, ob die Entwickelung des Ammoniaks beendet ist. Sie ist beendet, wenn die Säure da, wo das Destillat in dieselbe tritt, nicht mehr gebläut wird.

Auch auf trocknem Wege kann die Zersetzung der Ammoniumverbindungen durch alkalische Basen bewerkstelligt werden. Man bedient sich dazu des Apparats Fig. 112 (a. f. S.), welcher auch zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der organischen Verbindungen angewandt wird und in dieser Form von Varrentrapp und Will herrührt. Man bringt in den hinteren Theil der hinten schief aufwärts in eine Spitze ausgezogenen Röhre Natronkalk, oder auch nur Kalk, gibt auf diesen die zu untersuchende Sub-

[1]) J. pr. Chem. **71**, 249.

stanz, füllt die Röhre mit Natronkalk oder Kalk, verbindet die Absorptionsvorlage *a*, welche durch Saugen mit Normalsäure entsprechend gefüllt ist,

Fig. 112.



mit derselben und erhitzt die Röhre nun, von vorn nach hinten fortschreitend. Schliesslich bricht man die Spitze der Röhre ab und saugt Luft hindurch, um alles Ammoniak in die Säure der Vorlage zu führen. Weil eben stickstoffhaltige organische Körper den Stickstoff als Ammoniak abgeben, wenn sie auf diese Weise mit Natronkalk geglüht werden, so ist selbstverständlich dies Verfahren zur Bestimmung des Ammoniums nur brauchbar, wenn derartige Körper nicht gleichzeitig mit der zu bestimmenden Ammoniumverbindung vorkommen.

Es war Wöhler, welcher zuerst vorschlug, das Ammonium in seinen Verbindungen aus der Menge des Stickstoffgases quantitativ zu bestimmen, welche bei deren Zersetzung durch alkalische Lösungen von Unterchlorigsäuresalzen entwickelt wird (1. Abth., S. 350). Das Verfahren ist namentlich von Knop [1]) ausgebildet worden; er fand eine bromirte alkalische Lösung von unterchlorigsaurem Natrium als zersetzende Flüssigkeit am geeignetsten und construirte einen Apparat zum Messen des Stickstoffgases, ein Azotometer.

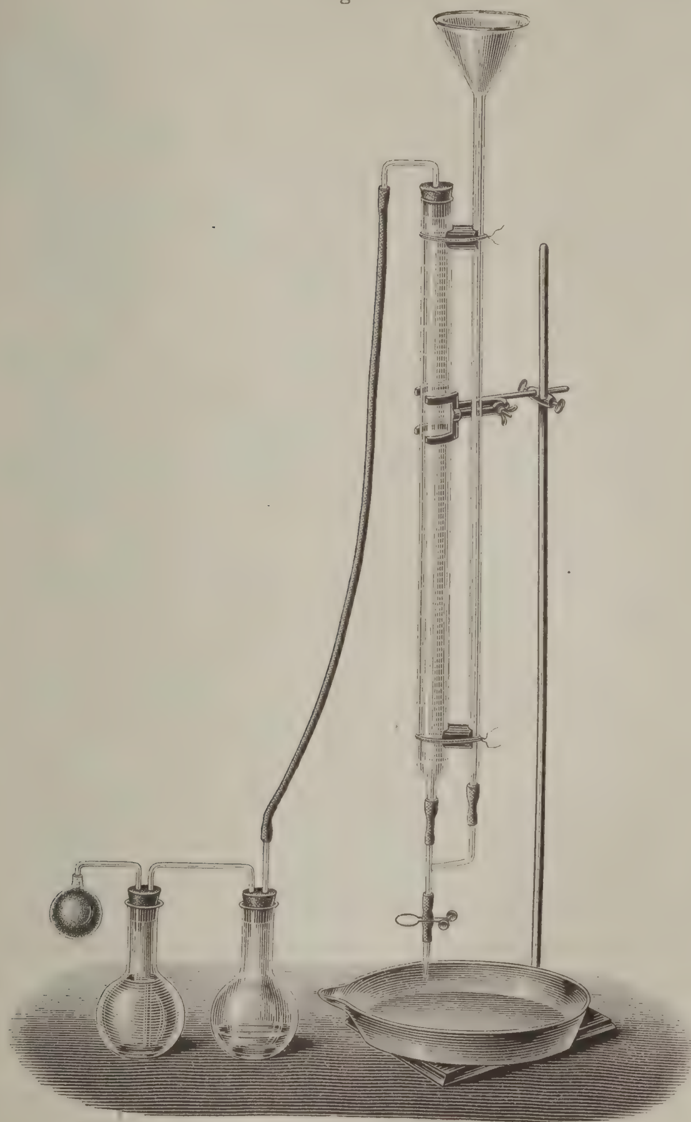
Zur Darstellung der bromirten Flüssigkeit oder bromirten Lauge, wie man sie zu nennen pflegt, wird durch eine durch Einstellen in Schnee oder Eis kalt erhaltene Lösung von 1 Thl. krystallisirtem kohlensaurem Natrium in 15 Thln. Wasser so lange Chlorgas geleitet, als es noch absorbirt wird, und derselben dann von 25 procentiger Natronlauge soviel zugegeben, dass sie die Finger schlüpfrig macht. Vor jeder Verwendung wird dann die annähernd zu verbrauchende Menge bromirt, das heisst mit Brom versetzt, bis sie citronengelb erscheint.

Noch zweckmässiger, namentlich zur Zersetzung grösserer Mengen von Ammoniumsalzen, ist nach Knop [2]) eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium oder unterbromigsaurem Baryum. Zur Darstellung der letzteren bringt man 600 g Barythydrat in 2 l Wasser, fügt darauf 100 ccm Brom hinzu und schüttelt. Darauf giesst man sogleich noch die vorher bereitete Lösung von 300 g Barythydrat in 1 l heissem Wasser, nachdem diese etwas abgekühlt worden, hinzu. Das Brom verschwindet sogleich und man erhält eine goldgelbe Lösung. Die Lösung von unterbromigsaurem Natrium erhält man, indem man 100 g Natronhydrat in 250 ccm Wasser löst, vollkommen kalt werden lässt und der Lauge 25 ccm Brom beimischt. Von der so bereiteten Lösung reichen 50 ccm hin, um 130 bis 150 ccm Stickgas aus einer Salmiaklösung zu entwickeln.

[1]) Chem. Centralbl. 1860, 540. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1870, 226.

Der von Knop ursprünglich angewandte Apparat ist in neuerer Zeit vielfach modificirt [1]). Wir geben im Nachfolgenden die Beschreibung des von Mohr [2]) etwas abgeänderten Apparats, Fig. 113. Das zu messende

Fig. 113.



[1]) Abbildung des ursprünglichen Apparates Fresenius, Quant. Analyse, 5. Aufl., S. 879; veränderte Apparate Hüfner, J. pr. Chem., [2] 3, 1; Dietrich, Zeitschr. anal. Chem. 5, 36; Knop, daselbst 9, 226; Wagner, daselbst 13, 383. — [2]) Titrirmethoden, 5. Aufl., S. 708.

Ammoniumsalz kommt in die erste Flasche, welche durch das Kautschukrohr mit der graduirten Röhre in Verbindung steht. Die zweite Flasche enthält die bromirte Lauge, und ein geschlossener Gummiball dient dazu, die Flüssigkeit der Flasche links in die Flasche rechts hinüberzudrücken, was sehr leicht geht. Der Gummiball öffnet sich wieder und es wird Luft aus der Flasche rechts in die Flasche links gesaugt, wodurch jedoch das Gesammtvolum nicht geändert wird. Die Maassröhre ist eine hochgradige Bürette von 150 bis 200 ccm Inhalt, in $^1/_5$ ccm getheilt. Dieselbe ist mit einem Quetschhahn und einer Trichterröhre verbunden, deren innere Weite mindestens 10 mm sein muss. Man füllt durch den Trichter Wasser ein und lässt durch den Quetschhahn so viel auslaufen, dass der Stand des Wassers in beiden Röhren gleich ist, also die eingeschlossene Luft unter Atmosphärendruck steht; dann notirt man den Stand des Wassers in der Maassröhre und bringt nun durch Zusammendrücken des Gummiballs die bromirte Lauge zu der zu untersuchenden Substanz. Die Entwickelung des Gases geht rasch vor sich und das Wasser steigt leicht bis in den Trichter. Man öffnet den Quetschhahn und lässt das Wasser aus der Trichterröhre auslaufen, bis beide Oberflächen wieder in einer horizontalen Linie liegen, und notirt den Stand in der Maassröhre, welcher abzüglich des ersten Standes das Volum des Stickgases gibt. Gleichzeitig wird der Barometerstand und die Temperatur abgelesen. Man reducirt dann das gefundene Volum auf 0^0 und 760 mm Druck (Einleitung S. *94*) und multiplicirt dasselbe mit dem Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff (1·2562 mg).

Eine Tabelle, welche die Berechnung vereinfacht, ist von Dietrich berechnet[1]). Die Methode liefert stets etwas zu wenig Stickgas, da etwas desselben von der Flüssigkeit absorbirt wird. Eine Correctionstabelle dafür ist ebenfalls von Dietrich[2]) berechnet.

Eine Modification dieses Verfahrens ist von Krocker und Dietrich[3]) empfohlen. Nach dieser wird die Menge des Ammoniums nicht aus der Menge des auftretenden Stickgases bestimmt, sondern aus der Einbusse des Wirkungswerthes eines gemessenen Volumens der bromirten Flüssigkeit.

Der Wirkungswerth der bromirten Lauge wird durch eine Lösung von arsenigsaurem Natrium festgestellt. Eine Lösung von 4·95 g reiner arseniger Säure und etwa 13 g kohlensaurem Natrium, zu 1 Liter verdünnt, enthält im Liter $^1/_{20}$ Aeq. arsenige Säure. Diese Menge arseniger Säure entspricht $^1/_{10}$ Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, da 1 Aeq. arsenige Säure $\left(\frac{As_2O_3}{2}\right)$ 2 Aeq. Sauerstoff, Chlor u. s. w. erfordert, um in Arsensäure verwandelt zu werden. 1 ccm der Arsenlösung entspricht daher $^1/_{10000}$ Aeq. Chlor, Brom. Da ferner 3 Aeq. Chlor, Brom nöthig sind, um 1 Aeq. Ammoniak (NH_3) zu zersetzen und 1 Aeq. Stickstoff zu entbinden, so entsprechen 3 ccm der Arsenlösung $^3/_{10000}$ Aeq. Chlor oder Brom, oder $^1/_{10000}$ Aeq. Stickstoff als Ammoniak. Also 3 ccm Arsenlösung = 0·0014 Stickstoff = 0·0017 Ammoniak = 0·0018 Ammonium; 1 ccm = 0·0004666 Stickstoff = 0·000566 = 0·0006 Ammonium. Für die Ermittelung des Wir-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **5**, 38; **13**, Tafel VI. — [2]) A. a. O. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **3**, 64.

kungswerthes der bromirten Lauge lässt man zu einem gemessenen, pipettirten Volumen derselben aus einer Maassröhre von der Arsenlösung so lange zufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Jodstärkepapier nicht mehr bläut[1]).

Wie nun zur Bestimmung des Ammoniums operirt wird, brauchte wohl kaum gesagt zu werden. Man mischt der zu untersuchenden Flüssigkeit (Lösung, Auszug) eine gemessene Menge der bromirten Lauge zu, begreiflich etwas mehr, als zur Zersetzung des Ammoniums erforderlich ist, und ermittelt nach etwa 10 Minuten, wie viel Cubikcentimeter Arsenlösung nöthig sind, um die Flüssigkeit unwirksam zu machen gegen Jodstärkepapier. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter der Arsenlösung zieht man von den Cubikcentimetern der Arsenlösung ab, welche die ganze angewandte Menge der bromirten Lauge bedurfte. Aus der Differenz berechnet man die Menge der bromirten Lauge in Cubikcentimeter, welche zur Zersetzung des Ammoniums gedient hat, und daraus berechnet man die Menge des Ammoniums.

Hydroxylamin- oder Oxyammoniumsalze.

Das 2. Abth., S. 122 u. ff. beschriebene Hydroxylamin bildet durch Addition mit Säuren Salze, die denen des Ammoniaks völlig entsprechen, nur dass stets ein Wasserstoffatom jeder Ammoniumgruppe durch Hydroxyl ersetzt ist.

NH_4Cl Ammoniumchlorid	$NH_3(OH)Cl$ Oxyammoniumchlorid
NH_4NO_3 Ammoniumnitrat	$NH_3(OH)NO_3$ Oxyammoniumnitrat
$\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\} SO_4$ Ammoniumsulfat	$\left.\begin{matrix}NH_3(OH)\\NH_3(OH)\end{matrix}\right\} SO_4$ Oxyammoniumsulfat.

Man bezeichnet diese Salze gewöhnlich als Hydroxylaminsalze, richtiger als Hydroxylammonium oder Oxyammoniumsalze. Sie sind meistens in Wasser und Weingeist leicht löslich, unlöslich in Aether. Nur das neutrale phosphorsaure und das oxalsaure Salz lösen sich schwer. Die löslichen Salze bilden leicht übersättigte Lösungen und krystallisiren wasserfrei. Durch die Alkalien und Erdalkalien, auch durch die Carbonate derselben wird Hydroxylamin abgeschieden; Magnesia wirkt dagegen bei gewöhnlicher Temperatur auf die Salze nicht ein, beim Erwärmen entwickeln sich Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul. Alle Hydroxylaminsalze werden beim Erhitzen unter plötzlicher, stürmischer Gasentwickelung zersetzt.

Salzsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumchlorid. — Formel: $NH_3(OH)Cl$. — Moleculargewicht = 69·5. — Dies Salz bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der Hydroxylaminverbindungen, die Dar-

---

[1]) Zur Bereitung des Papiers werden 3 g Kartoffelstärke mit 250 g Wasser gekocht, der Lösung 1 g Jodkalium und 1 g kohlensaures Natrium zugegeben und sie auf 500 ccm verdünnt. Mit der durch Absetzenlassen geklärten Lösung wird feines weisses Druckpapier getränkt (Fresenius).

stellung desselben ist deswegen schon 2. Abth., S. 123 u. f. und S. 1303 (Nachtrag) beschrieben. Die am zuletzt angeführten Orte beschriebene Darstellungsmethode — Reduction von Salpetersäureäthyläther mit Zinnchlorür — liefert, im Kleinen durchgeführt, sogleich ein reines, salmiakfreies Product. Beim Arbeiten im grösseren Maasstabe erhält man dasselbe dagegen nach V. Meyer[1]) stets salmiakhaltig, so dass man die 2. Abth., S. 124 angegebene Reinigungsmethode mit Platinchlorid anwenden muss. Ein nicht ganz reines, 10 bis 15 Proc. Salmiak enthaltendes salzsaures Hydroxylamin, das sich für die meisten Zwecke verwenden lässt und sehr haltbar ist, wird nach V. Meyer in folgender Weise erhalten: Die nach der genannten Methode gewonnene saure Lösung, welche salzsaures Hydroxylamin, die Chloride des Eisens (von dem nicht ganz reinen Zinn herrührend) und zuweilen noch andere schwere Metalle, etwas Chlorcalcium (aus den Gefässen), Salzsäure und etwas Salmiak enthält, wird durch Eindampfen stark concentrirt und dann unter guter Abkühlung mit Soda übersättigt. Alle schweren Metalle, Calcium u. s. w. werden ausgefällt und durch Filtration entfernt. Das Filtrat, vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, hinterlässt nun einen nur aus Kochsalz, salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak bestehenden Rückstand, der mit heissem Weingeist extrahirt wird. Alles Kochsalz und der grösste Theil des Salmiaks bleiben zurück und aus der heissen alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten blendend weisse Krystalle aus, die ein ungefähr 90procentiges salzsaures Hydroxylamin sind.

Das reine salzsaure Hydroxylamin krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in langen Säulen oder Spiessen, mitunter auch in dünnen Blättern, beim langsamen Verdunsten in kleinen, besser ausgebildeten Krystallen, aus wässeriger Lösung in Tafeln. Die Krystalle sind monoklin[2]), schmelzen bei 151° und zersetzen sich rasch unter Bildung von Wasser, Salzsäure, Salmiak, Stickgas und Stickoxydul. In Wasser ist es sehr leicht unter Temperaturerniedrigung löslich, in gewöhnlichem heissem Alkohol ist es ebenfalls leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Im ganz reinen Zustande kann man es unverändert aufbewahren, im unreinen zersetzt es sich leicht, indem Salmiak hinterbleibt. Mit Platinchlorid bildet das Hydroxylamin nach Meyeringh[3]) eine in Wasser sehr leicht lösliche Doppelverbindung, welche die Formel $(NH_2OH)_2PtCl_6$ zu haben scheint, aber noch nicht im reinen Zustande erhalten worden ist.

Ein anderes salzsaures Hydroxylamin, $2NH_2(OH), HCl$ oder $NH_3(OH)Cl, NH_2.OH$, wird erhalten, indem man eine Lösung von 42 g salzsaurem Hydroxylamin in 48 ccm Wasser mit einer Lösung von 20 g Hydroxylamin in 260 g absolutem Alkohol vermischt, die niederfallenden Krystalle mit Alkohol und Aether wäscht und im Luftstrome trocknet. Das Salz krystallisirt aus wässeriger Lösung in anscheinend rhombischen Prismen und wird durch Weingeist in Blättchen, Nadeln oder Tröpfchen gefällt. Es schmilzt bei etwa 85° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man durch Verdampfen und Zusatz von Weingeist ein drittes salzsaures Hydroxylamin, $3NH_2(OH), 2HCl$, in grossen,

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 2789. — [2]) v. Lang, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 226. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 1947.

flächenreichen, anscheinend rhombischen Krystallen, die bei 95° schmelzen. Dasselbe Salz wird durch Auflösen der beiden vorhergehenden Salze in wenig lauem Wasser erhalten. Es zerfliesst an der Luft, ist in Weingeist wenig, in Aether nicht löslich (Lossen).

Schwefelsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumsulfat, $(NH_3OH)_2SO_4$. — Das Salz wird durch Abdampfen des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge von Schwefelsäure erhalten [1]) und krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen, gut ausgebildeten, nach v. Lang [2]) monoklinen, nach Dathe [3]) triklinen Krystallen. Es schmilzt nach Lossen bei 170° unter Zersetzung, nach Preibisch bei 140°. Durch Weingeist wird es aus der wässerigen Lösung gefällt.

Das schwefelsaure Hydroxylamin verbindet sich ähnlich wie das schwefelsaure Ammonium mit anderen schwefelsauren Salzen zu Doppelsalzen. Mit schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Chromoxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd bildet es den Alaunen entsprechende Doppelsalze, $(NH_3OH)_2SO_4, R_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$, worin R = Al, Cr oder Fe sein kann, welche in regulären Octaëdern krystallisiren [4]). Mit Magnesiumsulfat erhält man das Doppelsalz $MgSO_4,(NH_3OH)_2SO_4 + 6 H_2O$ in langen Nadeln. Ferrosulfat, Zinksulfat, Magnesiumchlorid und Manganchlorür bilden nach Meyeringh mit dem schwefelsauren Hydroxylamin keine Doppelsalze.

Salpetersaures Hydroxylamin, Oxyammoniumnitrat, $(NH_3OH).NO_3$. — Man erhält die Verbindung durch Wechselzersetzung zwischen salzsaurem Hydroxylamin und salpetersaurem Silber oder schwefelsaurem Hydroxylamin und salpetersaurem Baryum und Abdampfen des Filtrats als ölige Masse, welche bei — 10° zur weissen, leicht schmelzbaren Krystallmasse erstarrt und sich schon bei 100° unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt.

Orthophosphorsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumphosphat, $[NH_3(OH)]_3PO_4$, scheidet sich als Krystallpulver beim Vermischen von wässerigem, salzsaurem oder schwefelsaurem Hydroxylamin mit phosphorsaurem Natrium aus und ist in Wasser schwer löslich. An den mikroskopischen Krystallen zeigen sich würfelähnliche Formen.

Zur Scheidung der Alkalimetalle von den anderen Metallen.

Die Alkalimetalle bilden eine wohl ausgesprochene analytische Gruppe. Sie sind dadurch charakterisirt, dass die Lösungen ihrer Salze nicht durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, auch nicht durch Ammoniak, Baryt und kohlensaures Ammonium gefällt werden, was auf der Löslich-

---

[1]) Bezüglich der Darstellung vergl. auch Preibisch, J. pr. Chem. [2] 7, 480 und 8, 316, und dieses Buch, 2. Abth., S. 125. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 226. — [3]) In der Anm. 1 citirten Abhandl. — [4]) W. Meyeringh, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 1946.

keit ihrer Sulfurete, ihrer basischen Oxyde und deren Kohlensäuresalze in Wasser beruht.

Aus einer Lösung, worin neben Alkalimetallen andere Metalle vorhanden sind, entfernt man daher, für unseren Zweck, nach den Regeln der analytischen Chemie, eventuell zunächst die Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff, durch Schwefelammonium und Ammoniak gefällt werden, dann, nach Beseitigung des überschüssigen Schwefelammoniums, die Metalle, welche durch ein Gemenge von kohlensaurem Ammonium und Ammoniak fortgeschafft werden können. Zu jenen gehören die Erzmetalle und Erdmetalle, zu diesen die Erdalkalimetalle mit Ausnahme des Magnesiums, das nicht oder doch nicht vollständig durch kohlensaures Ammonium und Ammoniak fällbar ist, unter den Umständen, wie sie bei Analysen stattfinden. Dies Verhalten des Magnesiums macht die quantitative Bestimmung der Alkalimetalle sehr mühsam. Dass man bei den Fällungen nicht zwei Fällungsmittel anwendet, wenn eins ausreicht, ist zu sagen wohl kaum nöthig. Kommt z. B. von den Erzmetallen nur Eisen vor, so braucht dies nicht durch Schwefelammonium gefällt zu werden, weil es durch Ammoniak und kohlensaures Ammonium nicht minder vollständig abgeschieden wird.

Das Filtrat von den Niederschlägen, welche durch die verschiedenen Fällungen entstanden sind, enthält also nur noch Salze von Alkalimetallen und Magnesiumsalz, natürlich neben dem Ammoniumsalze, das durch die Fällungen in die Flüssigkeit gekommen ist. Schon bei der Scheidung der verschiedenen Alkalimetalle von einander wurde wiederholt bemerkt, dass man in der Regel auf Chloride der Alkalimetalle hinarbeite. Man operirt daher so, dass die zu fällende Lösung nur Chloride enthält, und geht dies nicht an, so sorgt man nachträglich bei den Fällungen dafür, dass sie zu einer Lösung wird, welche nur Chloride enthält. Die folgenden Andeutungen über die Beseitigung etwa vorhandener Säuren werden genügen. Organische Säuren werden durch Glühen unter Zutritt von Luft zerstört; Salpetersäure wird durch Eindampfen mit einem Uebermaasse von Salzsäure fortgeschafft; Borsäure durch Eindampfen mit Flusssäure und Schwefelsäure; auf gleiche Weise auch Kieselsäure, wenn diese nicht auf dem gewöhnlichen analytischen Wege geschieden wurde. Die Schwefelsäure, welche sich in der Lösung befindet oder in dieselbe gebracht ist, fällt man durch Chlorbaryum, entweder gleich anfangs, ehe eventuell die Behandlung mit Schwefelwasserstoff eintritt, oder, besser wohl, nachdem die Fällung mit Schwefelammonium stattgefunden hat und die Lösung mit Salzsäure wieder angesäuert ist. Ist Phosphorsäure vorhanden, so wird dieselbe, wenn durch Ammoniak fällbare Basen und alkalische Erden, namentlich Magnesia, in hinreichender Menge zugegen sind, mit diesen gefällt; fehlt es an solchen Basen, so setzt man Eisenchloridlösung oder Chlormagnesiumlösung zu. Bei der Anwendung von Eisenchlorid macht man die Flüssigkeit eben nur neutral und erhitzt sie zum Sieden, es bleibt dann keine Phosphorsäure in der Lösung; bei der Anwendung von Chlormagnesium ist im Gegentheil die Flüssigkeit stark ammoniakalisch zu machen.

Hat man nun ein Filtrat erhalten, worin sich nur Chloride der Alkalimetalle, Chlormagnesium und Chlorammonium befinden, so wird dasselbe zur Trockne verdampft und dann wird die zurückbleibende Salz-

masse im Tiegel vorsichtig erhitzt bis zur Verflüchtigung des Chlorammoniums. Der Rückstand besteht dann aus Chloriden der Alkalimetalle und mehr oder weniger Chlormagnesium.

Zur Scheidung des Magnesiums von den Alkalien sind zahlreiche Methoden empfohlen und angewandt worden. Man löst den Rückstand in Wasser, gibt zu der Lösung Barytwasser oder Kalkmilch, bis zur alkalischen Reaction, und dampft zur Trockne. Durch den Baryt oder Kalk wird Magnesia abgeschieden. Man zieht den Rückstand mit Wasser aus; dieses löst die Chloride der Alkalimetalle und den überschüssigen, beim Eindampfen nicht in Kohlensäuresalz verwandelten Baryt oder Kalk, lässt die Magnesia ungelöst. Man filtrirt, entfernt aus der Flüssigkeit den Baryt oder Kalk durch kohlensaures Ammonium als Kohlensäuresalz, unter Anwendung von Wärme, wobei die mässige Löslichkeit des kohlensauren Lithiums zu berücksichtigen ist, wenn Lithion vorkommt, filtrirt, verdampft das Filtrat und erhitzt den Rückstand im Tiegel bis zum Schmelzen, wonach er aus Chloriden der Alkalimetalle besteht. Der zur Fällung der Magnesia angewandte Baryt oder Kalk müssen begreiflich frei von Alkalien sein; der gewöhnliche Kalk enthält stets geringe Mengen von Alkali. Die Methode liefert keine ganz scharfe Trennung, weil das Magnesiahydrat in den Lösungen der Alkalisalze noch etwas löslicher ist als in Wasser.

Berzelius wendet zur Abscheidung des Magnesiums in unserem Falle Quecksilberoxyd an. Die Lösung des Gemenges der Chloride wird mit Quecksilberoxyd versetzt und damit eingetrocknet. Das Chlormagnesium verwandelt sich in Magnesia, indem Quecksilberchlorid entsteht. Man behandelt die Masse mit Wasser, filtrirt die entstehende Lösung von der Magnesia und dem Quecksilberoxyde ab, dampft sie ein und glüht den Rückstand zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids. Es bleiben Chloride der Alkalimetalle zurück. Diese Methode gibt sehr gute Resultate.

Sonnenschein[1]) empfiehlt kohlensaures Silber, anstatt des Quecksilberoxyds, zur Abscheidung der Magnesia aus der Lösung der Chloride; Fresenius konnte damit vollständige Scheidung nicht erzielen.

Heintz[2]) fällt aus der Lösung des Gemenges von Chloriden der Alkalimetalle und Chlormagnesium, das Magnesium als phosphorsaures Ammonium-Magnesium durch phosphorsaures Ammonium und überschüssiges Ammoniak, entfernt aus dem Filtrate, nachdem dasselbe durch Abdampfen von dem Ammoniak möglichst befreit ist, die Phosphorsäure durch essigsaures Blei, beseitigt das Blei aus der Flüssigkeit durch Fällung mit kohlensaurem Ammonium und Ammoniakflüssigkeit, verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand, welcher dann aus Chloriden der Alkalimetalle besteht. Man wende nicht viel mehr, als eben erforderlich ist, phosphorsaures Ammonium und essigsaures Blei an, um die Masse der Niederschläge nicht unnöthig zu vergrössern. Die Methode ist etwas umständlich, liefert aber sehr genaue Resultate.

Die zersetzende Wirkung der Oxalsäure auf die Chloride ist ebenfalls zur Scheidung des Magnesiums benutzt worden. Dampft man die

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1848, 127. — [2]) Pogg. Ann. **73**, 119; Pharm. Centralbl. 1848, 511.

Lösung der Chloride nach Zusatz von Oxalsäure zur Trockne, so geht Salzsäure weg, aus dem Chlormagnesium entsteht oxalsaures Magnesium und die Chloride der Alkalimetalle werden theilweise zu Oxalsäurezalz. Glüht man nun den Rückstand, so wird das oxalsaure Magnesium in Magnesia verwandelt und die oxalsauren Alkalien werden zu kohlensauren Alkalien. Behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, so bleibt Magnesia ungelöst, die kohlensauren Alkalien und unverändert gebliebene Chloride lösen sich. Die Lösung, unter Zusatz von Salmiak eingedampft und der Rückstand geglüht, liefert Chloride der Alkalimetalle. Die Verwandlung der kohlensauren Alkalien in Chloride durch Salmiak ist der durch Salzsäure vorzuziehen, weil sie ohne Aufbrausen erfolgt. Die Schwerlöslichkeit des kohlensauren Lithiums muss berücksichtigt werden.

Verwandelt man die gemengten Chloride, durch Behandeln mit Schwefelsäure im Tiegel, in Schwefelsäuresalze, wobei man so operiren kann, dass neutrale Salze entstehen, wie S. 251 gelehrt, und fällt man aus der Lösung der Schwefelsäuresalze die Schwefelsäure durch essigsaures Baryum, so resultirt eine Lösung von essigsauren Alkalien, essigsaurem Magnesium und essigsaurem Baryum. Dampft man die filtrirte Lösung ein und glüht den Rückstand, so werden die Essigsäuresalze zersetzt, und Wasser löst dann aus dem Glührückstande kohlensaure Alkalien, mit Zurücklassung von Magnesia und kohlensaurem Baryum. Durch Salmiak werden schliesslich die kohlensauren Alkalien in Chloride übergeführt, wie vorher angegeben. Auch hier ist an die Schwerlöslichkeit des kohlensauren Lithiums zu denken.

Schaffgotsch [1]) versetzt die ganz concentrirte Lösung der Chloride mit einem Ueberschusse einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium in Wasser und Ammoniakflüssigkeit (230 g des Salzes mit 360 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0·96 specifischem Gewichte und Wasser zu 1 l gelöst), wodurch nach 24 Stunden das Magnesium als Doppelsalz von kohlensaurem Ammonium und kohlensaurem Magnesium, $Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 + 4 aq.$, gefällt wird, und wäscht den Niederschlag mit der zur Fällung benutzten Lösung. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht; er besteht dann aus Chloriden der Alkalimetalle. Ist Chlorlithium in der zu fällenden Lösung der Chloride, so kann kohlensaures Lithium mit dem Doppelsalze sich ausscheiden; das Doppelsalz liefert beim Glühen Magnesia, aus welcher durch kochendes Wasser das kohlensaure Lithium ausgezogen werden kann. Fresenius sagt, dass auch Kali in das Doppelsalz eingehe, dass auch beim Vorkommen von Kalium die Magnesia mit Wasser auszuziehen sei.

Ist man auf die eine oder andere Weise zu reinen Chloriden der Alkalimetalle gekommen, so erfolgt nun die Scheidung und quantitative Bestimmung der einzelnen Alkalimetalle, wie es bei diesen angegeben ist. Aus einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium kann man das Kalium durch Platinchlorid fällen, oder man kann die Menge der beiden Metalle durch indirecte Analyse finden (Seite 447 und 448). Ist zugleich Chlorlithium vorhanden, so operirt man, wie Seite 468 u. f. beschrieben ist. Kommen Chlorrubidium und Chlorcaesium vor, so gehen diese in

---

[1]) Pogg. Ann. **104**, 482; **106**, 294; auch H. Weber, Viertelj. pr. Pharm. 8, 161.

den Niederschlag ein, der durch Platinchlorid entsteht. Da es an einer genauen analytischen Methode, das Rubidium und Caesium vom Kalium zu scheiden, fehlt, so muss man sich mit den Scheidungsmethoden begnügen, welche für die Darstellung von Rubidium- und Caesium-Verbindungen angewandt werden.

Wenn in dem Gemenge der Chloride, das nach Abscheidung der Erzmetalle und der durch kohlensaures Ammonium fällbaren Erdalkalimetalle erhalten wird, neben Chlormagnesium nur Chlorkalium und Chlornatrium vorhanden sind, wenn also Chlorrubidium, Chlorcaesium und Chlorlithium nicht darin vorkommen, so hat man nach Scheerer[1]) nicht nöthig, das Magnesium zu beseitigen, sondern kann auf folgende Weise verfahren. Man verwandelt die Chlormetalle in neutrale Schwefelsäuresalze, bestimmt deren Gewicht und löst sie in Wasser. Die Lösung theilt man in zwei Theile; in dem einen wird das Magnesium auf gewöhnliche Weise durch Fällen mit phosphorsaurem Natrium und Ammoniakflüssigkeit als phosphorsaures Ammonium-Magnesium bestimmt, aus dem anderen Theile wird das Kalium durch Fällen mit Platinchlorid als Kalium-Platinchlorid bestimmt. Man berechnet die gefundene Menge des Magnesiums und Kaliums auf Schwefelsäuresalze und zieht deren Gewicht von dem Gesammtgewichte der Schwefelsäuresalze ab; die Differenz ist schwefelsaures Natrium. Rube[2]) hat das Verfahren dahin abgeändert, dass er aus der Lösung der gewogenen Schwefelsäuresalze erst das Kalium durch Platinchlorid fällt, dann das überschüssige Platinsalz durch Salmiak beseitigt und schliesslich das Magnesium auf gewöhnliche Weise fällt.

Aehnlich dem vorstehenden Verfahren ist das von Laspeyres[3]) empfohlene. Nach diesem wird das Gemenge von Chlormagnesium, Chlornatrium und Chlorkalium anhaltend gelinde erhitzt, in einem mit dem Deckel unvollständig bedeckten Platintiegel, um das Chlormagnesium, so weit es angeht, zu zersetzen. Chlormagnesium wird nämlich beim Erhitzen in (feuchter) Luft zu Magnesia, unter Ausgabe von Salzsäure; die vollständige Zersetzung wird aber durch die vorhandenen Chloralkalimetalle gehindert. Wenn ein vor den Spalt zwischen Deckel und Tiegel gehaltener Streifen Lackmuspapier erkennen lässt, dass keine Salzsäure mehr entweicht, so lässt man erkalten, behandelt den Inhalt des Tiegels mit Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure ein, erhitzt die zurückbleibenden Chloride bis zum schwachen Glühen und bestimmt deren Gewicht. Aus der Lösung der Chloride wird dann durch Platinchlorid das Kalium gefällt; aus dem Filtrate wird, nachdem der Alkohol und Aether weggekocht sind, durch Wasserstoffgas das Platin beseitigt (Seite 448) und aus dem farblosen Filtrate das Magnesium durch phosphorsaures Natrium und Ammoniak gefällt. Das Kalium wird auf Chlorkalium, das Magnesium auf Chlormagnesium berechnet; die Summe beider, von dem Gewichte der Chloride abgezogen, ergibt als Differenz die Menge des Chlornatriums.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 112, 177. — [2]) J. pr. Chem. 94, 117. — [3]) Daselbst, S. 193.

Metalle der alkalischen Erden.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Calcium, Strontium, Baryum. Vielfach wird zu derselben auch das Magnesium hinzugerechnet, doch ist dieses durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften enger mit den Metallen der folgenden Gruppe verbunden. Das specifische Gewicht und Atomvolum nehmen mit steigendem Atomgewichte zu:

	Calcium	Strontium	Baryum
Specifisches Gewicht. . .	1·57	2·5	3·75
Atomvolum	25·4	34·9	36·5
Atomgewicht	39·9	87·2	136·8.

Sämmtliche Metalle dieser Gruppe sind zweiwerthig, ihre Oxyde und Chloride haben daher die Zusammensetzung:

CaO, SrO BaO
$CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$.

Sie vermögen sich jedoch mit Sauerstoff noch in einem zweiten Verhältnisse zu Superoxyden, CaO_2, SrO_2, BaO_2, zu vereinigen, die wahrscheinlich eine dem Wasserstoffsuperoxyd analoge Constitution besitzen (1. Abth., S. 247). Sie nehmen schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf und zersetzen das Wasser unter Bildung stark basischer Hydroxyde, die jedoch in Wasser weniger löslich und weniger ätzend sind als die Alkalien. Die Monoxyde führen den Namen alkalische Erden und wurden früher wie die Alkalien für einfache Körper gehalten, bis Berzelius und H. Davy 1808 zeigten, dass sie Sauerstoff enthalten.

Die Sulfate, Phosphate und Carbonate der Erdalkalimetalle sind in Wasser schwer oder unlöslich, die Chloride leicht, die Nitrate etwas schwerer löslich. Die krystallisirten Salze sind isomorph.

Calcium.

Literatur: H. Davy, Gilb. Ann. **32**, 369. — Berzelius und Pontin, Gilb. Ann. **36**, 255. — Gay-Lussac und Thénard, Recherch. phys. chim. **1**, 50. — Hare, J. pr. Chem. **19**, 249; **22**, 383. — Bunsen, Pogg. Ann. **91**, 623. — Matthiessen, Ann. Chem. Pharm. **93**, 277. — Bunsen und Matthiessen, Ann. Chem. Pharm. **94**, 107. — Liés-Bodart und Jobin, Ann. Chem. Pharm. **108**, 20. — Caron, Ann. Chem. Pharm. **111**, 114; **115**, 355; Compt. rend. **48**, 440; **50**, 547. — Filhol, Ann. chim. phys. [3] **21**, 415; Ann. Chem. Pharm. **64**, 155. — Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **1**, 334; [2] **8**, 313. — Dalton, System **2**, 331. — Lassaigne, Schweigg. J. **52**, 141. — Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 20.

Zeichen Ca. — Atomgewicht = 39·9 (H = 1) oder 40 (O = 16).

Das Calcium gehört zu den in der Natur in grösster Menge und in grösster Verbreitung vorkommenden Metallen. Sein Oxyd, der Kalk,

findet sich im Mineralreiche vorzüglich verbunden mit Kohlensäure, mit Schwefelsäure, mit Phosphorsäure und in vielen Silicaten. Die Mineralien: Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kreide, Kalkstein, ferner die Kalksinter und die Tropfsteine sind im Wesentlichen kohlensaures Calcium; der Mergel und der Dolomit enthalten kohlensaures Calcium, und in jeder Ackerkrume wird kohlensaures Calcium angetroffen. Der bekannte Gyps ist wasserhaltiges schwefelsaures Calcium. Das phosphorsaure Calcium kommt ebenfalls sehr verbreitet vor, aber nur hier und da zu grösseren Massen angehäuft. Das Mineral Flussspath ist Fluorcalcium.

Das im Innern der Erde mit Calciumsalzen zusammentreffende, kohlensäurehaltige Wasser nimmt von diesen Salzen auf, namentlich kohlensaures und schwefelsaures Calcium, und wird dadurch zu sogenanntem harten Wasser. Manche Wässer (Salzwässer) enthalten Chlorcalcium. Aus der Ackerkrume gelangen Calciumverbindungen in die Pflanzen, aus diesen und dem Wasser in den thierischen Organismus. Die Asche der Pflanzen enthält kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Calcium; die Eierschalen, die Schalen der Austern und Muscheln, die Korallen bestehen fast ganz aus kohlensaurem Calcium, und die Knochen enthalten über die Hälfte ihres Gewichts phosphorsaures und kohlensaures Calcium. Auch in der Sonne, in einigen Fixsternen und in den Meteoriten findet sich Calcium.

Das Metall.

Das Calcium wurde zuerst im Jahre 1808 von Davy aus dem Oxyde durch den galvanischen Strom, wie das Baryum, abgeschieden. Später stellte Hare Calciumamalgam durch Eelektrolyse aus Chlorcalcium dar, und er versuchte, auch das Metall durch Glühen von Jodcalcium in einem Strome Wasserstoffgas oder Ammoniakgas zu erhalten, aber erst Bunsen und Matthiessen gelang es, das Metall durch Elektrolyse aus Chlorcalcium in reinem Zustande und in grösserer Menge zu gewinnen. Das Verfahren und die Hiller'sche Modification desselben sind bei Lithium beschrieben (S. 456). Matthiessen empfiehlt für die Elektrolyse ein Gemisch von 2 Mol. Chlorcalcium, 1 Mol. Chlorstrontium und etwas Salmiak; das Chlorstrontium bezweckt, die Salzmasse leichtflüssiger zu machen; es bildet nämlich mit dem Chlorcalcium ein leicht schmelzbares Doppelchlorid. Man kann auf diese Weise das Calcium in 2·5 bis 4 g schweren Kugeln erhalten (Frey[1]).

Liés-Bodart und Jobin haben gefunden, dass sich Calcium aus Jodcalcium mittelst Natriums abscheiden lässt. Man überdeckt Natrium mit einer entsprechenden Menge wasserfreien Jodcalciums in einem eisernen Tiegel, verschliesst diesen durch einen aufzuschraubenden Deckel und glüht ihn $1^1/_2$ bis 2 Stunden lebhaft. Es ist durchaus erforderlich, dass der Deckel auf den Tiegel festgeschraubt werde, weil, wie Dumas[2]) später fand, die Zersetzung des Jodcalciums durch Natrium nur unter erhöhtem Drucke vor sich geht. Nach dem Erkalten findet man das

[1]) Ann. Chem. 183, 367. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 108, 128.

Calcium meistens zu einem Kuchen zusammengeschmolzen, der mit einer leicht zu entfernenden, dünnen, schwärzlichen Schicht überzogen ist. Sonstadt[1]) empfiehlt anstatt des Jodcalciums, dessen Lösung beim Verdampfen leicht zersetzt wird, ein geschmolzenes Gemisch aus 2 Mol. Jodkalium und 1 Mol. Chlorcalcium, auf etwas weniger als 2 Atome Natrium.

Während Liés-Bodart und Jobin angeben, dass auf analoge Weise aus dem Chlorcalcium durch Natrium sich kein Calcium reduciren lasse, soll nach Caron dies dennoch gelingen, falls man einen grossen Ueberschuss von Natrium anwende. Erhitzt man nach ihm das Chlorcalcium mit einem grossen Ueberschusse von Natrium längere Zeit in einem verschlossenen Tiegel nicht über die Verflüchtigungstemperatur des Natriums, so erhält man das Calcium legirt mit Natrium, von welchem man es durch Destillation trennen kann. Die Methode eignet sich zur Darstellung des Calciums schon aus dem Grunde nicht, weil, wie Caron selbst angibt, das Metall nach dem Abdestilliren des Natriums in Form einer sehr porösen, schwammigen Masse zurückbleibt, welche sich an der Luft äusserst leicht oxydirt.

Caron empfiehlt deshalb neuerdings die Reduction des Calciums aus Chlorcalcium, mit Hülfe von Natrium und Zink und lässt aus der dabei resultirenden Legirung von Zink und Calcium das Zink durch Destillation entfernen. Das Specielle seines Verfahrens ergibt sich aus Folgendem: Man mengt in einem Tiegel 300 Thle. geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium mit 400 Thln. reinem (destillirtem), gekörntem Zink und 100 Thln. Natrium in Stücken und erhitzt den Tiegel in einem gewöhnlichen, mit einem Dome versehenen Ofen bis zum Rothglühen. Sobald Zinkflammen aus dem nur lose mit einem Deckel verschlossenen Tiegel treten, mässigt man die Temperatur, hält sie jedoch so hoch, als es nur irgend geschehen kann, ohne zu grossen Verlust an Zink zu erleiden. Nach Verlauf einer Viertelstunde entfernt man den Tiegel aus dem Feuer und findet dann, nach dem Erkalten, auf dem Boden desselben einen leicht zerbrechlichen Regulus der Legirung aus Zink und Calcium. Die Legirung enthält von letzterem Metalle meist 10 bis 16 Procent. Zur Beseitigung des Zinks bringt man dieselbe in möglichst grossen Stücken — weil sich sonst das Calcium nicht zu einem Klumpen vereinigen würde — in einen Tiegel von Retortenkohle (Gaskohle) und verflüchtigt das Zink durch Erhitzen. Dabei entweicht mit den Zinkdämpfen allerdings etwas Calcium, der Rest desselben bleibt aber bei richtig geleiteter Operation in Form eines Regulus zurück. Caron stellte auf diese Weise 40 g Metall auf einmal dar. Die Methode liefert begreiflich nie ein vollkommen reines Präparat. Denn abgesehen davon, dass dies bei der Berührung mit dem Tiegel stets eisenhaltig wird, lassen sich auch die letzten Antheile des Zinks niemals ganz verflüchtigen. War das Zink nicht im Zustande absoluter Reinheit angewandt worden, so müssen sich alle Verunreinigungen desselben gleichsam concentrirt in dem Calcium wiederfinden.

Die Angaben über die Eigenschaften des Calciums weichen in manchen Punkten erheblich von einander ab, was wohl in der ungleichen Reinheit der Präparate, welche die einzelnen Forscher unter Händen

[1]) Jahresber. f. Chem. 1864, 190.

hatten, seinen Grund haben mag. Nach Matthiessen, welcher jedenfalls ein chemisch reines Präparat dargestellt hat, besitzt das Calcium die Farbe des Glockenmetalls oder des mit wenig Silber legirten Goldes, zeigt es frisch angefeilt einen ausgezeichneten Glanz und hat es einen hakigen, etwas ins Körnige gehenden Bruch. Seine Härte ist ungefähr die des Kalkspaths. Es ist sehr ductil, aber in ausgehämmerten Stücken spröde. Sein specifisches Gewicht liegt zwischen 1·566 und 1·548, nach Bunsen und Matthiessen ist es = 1·5778. Nach Liés-Bodart und Jobin ist das Metall auf frischen Flächen blassgelb mit röthlichem Reflex, weicher als Zink, härter als Zinn und hat ungefähr das specifische Gewicht 1·55. Caron fand das specifische Gewicht zu 1·6 bis 1·8, aber wegen des Eisengehaltes seines Präparates wohl zu hoch. Nach Frey hat das Calcium ganz das Aussehen des Aluminiums, ist spröde und lässt sich nicht zu Draht ausziehen. In feuchter Atmosphäre läuft das Metall schnell an und überzieht sich mit einer grauen Schicht von Oxydhydrat; allmälig wird es ganz in Kalkhydrat umgewandelt. Erhitzt man es an der Luft bis zur Rothglühhitze, so verbrennt es unter Funkensprühen mit gelbem Lichte. Sehr schön zeigt sich die Verbrennung, wenn man das Metall in Form von Spänen in eine Spiritusflamme streut. Da es bei dem Verbrennen keinen Rauch entwickelt, so ist es bei der Verbrennungstemperatur nicht flüchtig.

Das Wasser wird von Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft zersetzt. Bringt man das Metall in verdünnte Salpetersäure, so kann sich die Temperatur bis zu seiner Entzündung steigern. Mit Chlor, Jod und Brom vereinigt es sich bei höherer Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung, auch mit kochendem Schwefel findet Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwickelung statt. In Phosphordampf zum Glühen erhitzt verwandelt es sich in Phosphorcalcium.

Legirungen von Calcium erhält man im Allgemeinen durch Zusammenschmelzen desselben mit den betreffenden Metallen. Ueber solche Legirungen hat Caron einige Angaben gemacht. Die bei der Darstellung des Calciums nach seiner Methode resultirende Legirung von Calcium und Zink ist eine leicht zerbrechliche, glänzende, an der Oberfläche manchmal quadratische Prismen zeigende regulinische Masse, welche kaum von Wasser, Schwefelsäure und Oxalsäure, aber schnell von Salzsäure und Salpetersäure gelöst wird. Nach G. v. Rath[1]) bildet sie Quadratoctaëder, hat die Zusammensetzung $Zn_{12}Ca$ (Bettendorf) und das specifische Gewicht 6·3726. — Auch durch Zusammenschmelzen der Legirungen von Natrium und Blei, Zink, Antimon, Aluminium u. s. w. mit Chlorcalcium lassen sich Legirungen darstellen. Das Aluminiumcalcium ist nach Wöhler[2]) eine bleigraue, in Luft und Wasser unveränderliche Masse von starkem Glanze. Warmes Quecksilber löst Calcium zu einem weissen Amalgam.

In dem Spectrum der Calciumverbindungen sind zwei Linien am charakteristischsten: eine grüne Ca_{β} (bei 60, Tafel zu S. 51) und eine orange Ca_{α} (bei 46). Eine Reihe feiner gelbgrüner und eine Reihe gelbrother Linien sieht man nur bei der ganz frisch in die Flamme geführten Chlorcalciumprobe. Eine Linie im Violett (bei 134) ist nur im dunklen Zimmer sichtbar. Das geschilderte Spectrum zeigen am besten Chlorcalcium

---

[1]) Pogg. Ann. **136**, 434. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **138**, 253.

und Calciumoxyd (Kalk); Fluorcalcium, Bromcalcium und Jodcalcium geben noch einige eigenthümliche Linien. Dem metallischen Calcium gehören nicht die Linien Ca_{α} und Ca_{β}, sondern nur eine mit Ca_{β} zusammenfallende und die Linie im Violett (bei 134) an. Die Empfindlichkeit des Nachweises von Calcium vermittelst des Spectrums ist sehr gross, nach Bunsen kann man noch $^{6}/_{100000}$ mg Chlorcalcium mit voller Sicherheit erkennen. Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren werden gepulvert am Platindrahte mit Salzsäure befeuchtet und dann in die Flamme gebracht. In dem Augenblicke, wo die letzten Antheile von Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden, erscheint ein glänzendes Calciumspectrum, je nach der Menge des Kalks nur aufblitzend oder länger anhaltend [1]). Nicht von Salzsäure angreifbare Silicate werden (in Mengen von einigen Milligrammen) auf dem Tiegeldeckel mit etwas Fluorammonium erhitzt, der Rückstand wird mit Schwefelsäure befeuchtet, wiederum erhitzt und der nunmehrige Rückstand mit Salzsäure befeuchtet in die Flamme gebracht. Man kann so in den kleinsten Splittern von Mineralien noch einen etwaigen Kalkgehalt nachweisen.

In der hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens werden die Linien des Calciumspectrums zum Theil durch feinere Linien ersetzt, deren Lage nicht mit der der breiteren Linien übereinstimmt. Die grüne Linie Ca_{β} ist durch drei feine grüne Linien ersetzt, die mehr nach dem Blau hinliegen, und statt Ca_{α} erscheinen drei mehr nach Gelb liegende Linien [2]).

Das Atomgewicht des Calciums wurde von den älteren Chemikern (Thénard, Stromeyer, Dumas) zu 40·3, 40·15, 40·07 (O = 16) bestimmt. Erdmann und Marchand [4]) gelangten durch Glühen von isländischem Doppelspath oder von gefälltem kohlensaurem Calcium in drei Versuchsreihen zu den Zahlen 39·998, 40·00, 40·028. Auch die Bestimmungen Dumas' (Analyse von Chlorcalcium) und Baups' (Analyse organischer Calciumsalze) führten zu dem Atomgewichte 40. Das Calcium ist ein zweiwerthiges Metall.

Calcium und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Calcium in zwei Verhältnissen zu dem basischen Calciummonoxyd CaO und dem indifferenten Calciumdioxyd CaO_2.

---

[1]) Bei fractionirter Fällung von Kalk durch oxalsaures Ammonium erhielt Fleck (Zeitschr. anal. Chem. **72**, 73) Niederschläge, welche die Calciumlinien zum Theil ungleich stark, zum Theil gar nicht zeigten. Er glaubt deshalb, dass Kalk aus mehreren Erden bestehe. — [2]) Vergl. 1. Abth., Einleitung, S. *262*, und J. N. Lokyer, Compt. rend. **82**, 660; Pogg. Ann. **158**, 327; St. Claire-Deville, Compt. rend. **82**, 709; Lecoq de Boisbaudran, das. **82**, 1264. [3]) J. pr. Chem. **26**, 472; **31**, 257; **37**, 75; **50**, 237.

Calciumoxyd.

Kalk, Kalkerde, Aetzkalk.

Formel: CaO. — Moleculargewicht = 56. — In 100: Ca = 71·43, O = 28·57.

Von dem Vorkommen des Kalks in der Natur ist oben die Rede gewesen; frei findet er sich nicht, er ist stets an Säuren gebunden, namentlich an Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure.

Die Darstellung des Kalks ist eine sehr einfache Operation; das kohlensaure Calcium entlässt nämlich bei Rothglühhitze die Kohlensäure; der Kalk bleibt zurück. Man hat also nur kohlensaures Calcium auf passende Weise zu glühen. Das Entweichen der Kohlensäure wird durch die Gegenwart von Wasserdampf oder von Gasen, welche das Kohlensäuregas wegführen, sehr gefördert. In einer Atmosphäre von Kohlensäuregas entlässt nämlich das kohlensaure Calcium die Kohlensäure weit schwieriger, unter Umständen gar nicht (siehe kohlensaures Calcium).

Die Reinheit des so erhaltenen Kalks ist natürlich von der Reinheit des angewandten kohlensauren Calciums abhängig. Sehr reines kohlensaures Calcium sind isländischer Doppelspath und weisser Marmor. Der letztere, welcher in Abfällen billig zu haben ist, wird deshalb in den Laboratorien gewöhnlich benutzt. Man glüht die Stücke desselben in einem irdenen Tiegel, in dessen Boden ein Loch gebohrt ist, damit die Feuergase den Tiegel durchziehen, die Kohlensäure wegführen, oder man legt die grösseren Stücke unmittelbar zwischen die Kohlen. Die Operation pflegt das Brennen des Kalks genannt zu werden, daher der Name gebrannter Kalk. Beim Durchbrechen der gebrannten Stücke erkennt man, ob sie vollkommen gebrannt sind; ist dies nicht der Fall, so befindet sich im Innern ein krystallinischer Kern von kohlensaurem Calcium.

Für die ausgedehnten technischen Verwendungen, welche der Kalk erleidet, wird derselbe aus den in der Natur häufiger vorkommenden Arten des kohlensauren Calciums, so namentlich aus den Kalksteinen, nach grossem Maassstabe in besonderen Oefen, den Kalköfen, bereitet. Es wird davon in einem Anhange zu dem Calcium ausführlich die Rede sein. Dieser gewöhnliche gebrannte Kalk reicht auch für die Zwecke des Laboratoriums meistens aus.

Ungeachtet des bedeutenden Gewichtsverlustes, welchen der kohlensaure Kalk beim Brennen erleidet — er verliert über 40 Proc. am Gewichte — vermindert sich doch das Volumen desselben nicht sehr bedeutend. Der gebrannte Kalk erscheint daher, dem ungebrannten gegenüber, porös und specifisch leichter.

Der ganz reine Kalk ist vollkommen weiss und so gut wie unschmelzbar. Die Bildungswärme desselben ist nach Berthelot = 132000 Wärmeeinheiten pro Molecül, das specifische Gewicht nach Roger und Dumas bei 4° und im luftleeren Raume 3·08, nach Karsten 3·1605, nach Boullay 3·18. Nach G. Brügelmann[1]) krystallisirt der Kalk in Würfeln mit

[1]) Wiedem. Ann. [2] 2, 466; 4, 277.

schön glänzenden Flächen. Die Krystalle werden durch Glühen von Calciumnitrat, am besten in Mengen von 15 bis 20 g, im Porcellankolben erhalten, besitzen einen hohen Grad von Durchsichtigkeit und sind dem Einflusse von Feuchtigkeit und Kohlensäure viel weniger zugänglich als der aus Marmor dargestellte Kalk. Auch die Härte ist eine grössere. Das specifische Gewicht der Krystalle ergab sich zu 3·251. Der gewöhnliche gebrannte Kalk hat meistens eine graugelbliche Farbe und enthält immer etwas Thon, Eisenoxyd, Magnesia, Alkali etc., welche seine Feuerbeständigkeit beeinträchtigen.

Calciumhydroxyd.

Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

Formel: $Ca(OH)_2$. — Moleculargewicht = 74. — In 100: CaO = 75·67, H_2O = 24·33.

Wird gebrannter Kalk mit Wasser besprengt oder einige Augenblicke in Wasser getaucht, so zieht sich das Wasser in die poröse Masse hinein, und dann erfolgt die chemische Vereinigung des Wassers mit dem Kalke, der Kalk zerfällt zu Pulver, er wird zu Kalkhydrat. Auf 1 Thl. Kalk hat man etwa $^1/_2$ Thl. Wasser nöthig. Diese Umwandlung des Kalks in Hydrat wird das Löschen des Kalks genannt und das pulverige Hydrat heisst gelöschter Kalk. Bei dem Löschen des Kalks, bei welchem man einen eigenthümlichen, laugenartigen Geruch wahrnimmt, wird so viel Wärme frei — 13 600 Wärmeeinheiten pro Molecül (H_2O fest) nach Berthelot[1]) — dass Schiesspulver dadurch entzündet und Holz verkohlt werden kann. Selbst mit Eis zusammengebracht, erhitzt sich der Kalk noch bis auf 100° C.

Das Kalkhydrat bildet durch Löschen erhalten ein zartes, weisses Pulver von 2·078 spec. Gew. (Filhol) und entsteht auch beim Fällen von concentrirten Lösungen der Calciumsalze mit Kalihydrat oder Natronhydrat. Aus seiner Lösung kann es krystallisirt erhalten werden (siehe unten).

Das Kalkhydrat entlässt das Wasser erst in der Rothglühhitze und der Kalk bleibt dann in einem Zustande von Vertheilung zurück, in welchem er für manche Zwecke sehr brauchbar ist. Laugt man das Hydrat vor dem Glühen mit Wasser aus, so entfernt man das Alkali und die löslichen Salze aus der Asche des Brennmaterials.

Soll Kalkhydrat nicht trocken, sondern mit Wasser gemengt in Anwendung kommen, so wird der gebrannte Kalk, um ihn zu löschen, mit soviel Wasser übergossen, dass dasselbe mehrere Zoll darüber steht. Unter heftigem Kochen entsteht ein weisser Schmand, Kalkbrei, in welchem sich das Hydrat im Zustande der feinsten Zertheilung befindet, während das trockne Hydrat gewöhnlich körnig ist. Je reiner der Kalk, ein desto zäherer, fetterer Brei entsteht aus ihm, je unreiner der Kalk, einen desto weniger zähen, desto mageren Brei liefert er. Die Ursache liegt klar vor. Nur das Kalkhydrat, nicht die fremden Einmengungen haben die Eigenschaft, mit Wasser eine zähe Masse zu bilden. Man unterscheidet deshalb

---

[1]) Compt. rend. 77, 24.

fetten Kalk und mageren Kalk. Der fette Kalk gibt auch, aus angeführter Ursache, eine grössere Masse Brei, er gedeiht besser als der magere Kalk. Wird der Kalkbrei mit Wasser verdünnt, so entsteht daraus die Kalkmilch.

Das Kalkhydrat ist in Wasser wenig löslich und zwar weniger löslich in heissem Wasser als in kaltem; daher trübt sich seine kalt bereitete Lösung, welche Kalkwasser genannt wird, beim Erhitzen in Folge der Ausscheidung von Hydrat. Nach Dalton bedarf 1 Thl. Kalk bei + 15·6° C. 778 Thle. Wasser, bei 54° C. 972 Thle. und bei 100° C. 1270 Thle. Wasser, um gelöst zu werden. Nach Wittstein lösen 731 Thle. Wasser von 15·6° 1 Thl. Kalk; die Versuche mit siedendem Wasser gaben ihm keine übereinstimmende Resultate, es erforderte 1 Thl. Kalk in drei Versuchen resp. 1495 Thle., 1570 Thle., 1311 Thle. siedendes Wasser [1]). Nach späteren Bestimmungen von Bineau [2]) ist 1 Thl. Kalk in 780 Thln. Wasser von 18° C., in 1500 Thln. Wasser von 100° C. löslich. Die ausführlichsten und, wie es scheint, genauesten Angaben über die Löslichkeit des Kalks sind die von A. Lamy [3]). Danach sind in 1000 Thln. Lösung enthalten bei:

	Thle. Kalk (Ca O) aus		
	Nitrat	Marmor	Hydrat
0° . . .	1·362	1·381	1·430
10 . . .	1·311	1·342	1·384
15 . . .	1·277	1·299	1·344
30 . . .	1·142	1·162	1·195
45 . . .	0·996	1·005	1·033
60 . . .	0·844	0·868	0·885
100 . . .	0·562	0·576	0·584

In Lösungen von Kochsalz, Salmiak, Kalium und Natriumsalpeter ist das Kalkhydrat viel leichter löslich als in Wasser.

Man bereitet das Kalkwasser gewöhnlich durch Filtriren der Kalkmilch. Der geräumige Trichter (von Glas oder Porzellan) mit dem genässten Filter wird auf die Oeffnung der Flasche gestellt und diese, nachdem sie gefüllt ist, sogleich verstöpselt. Zweckmässiger ist es, eine geräumige Flasche mit dünner Kalkmilch völlig anzufüllen, den Ueberschuss des Kalks sich ablagern zu lassen und dann das klare Kalkwasser abzugiessen oder mit einem Heber abzuziehen. Man ersetzt das abgegebene Kalkwasser durch Wasser, schüttelt um und hat dann stets ein gesättigtes Kalkwasser in Vorrath. Man muss sich erinnern, dass die ersten Portionen des entstandenen Kalkwassers das Alkali des Kalks enthalten, man giesse deshalb diese weg.

Das Kalkwasser hat einen schrumpfenden, alkalischen Geschmack und reagirt stark alkalisch. Beim Verdampfen im Vacuo liefert es das Kalkhydrat in kleinen, durchsichtigen, hexaëdrischen Krystallen (Gay-Lussac). Dieselben Krystalle scheiden sich auch, nach G. Rose [4]), aus, wenn man kaltgesättigtes Kalkwasser in einem verschlossenen Gefässe an einer

[1]) Pharm. Centralbl. 1849, 189. — [2]) Ebend. 1855, 877. — [3]) Compt. rend. **86**, 333; Ann. chim. phys. [5] **14**, 145; vergl. C. W. Coex, Arch. Pharm. [3] **14**, 145. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1860, Nov., 582.

heissen Stelle einige Zeit stehen lässt (siehe oben). Einmal abgeschieden, lösen sich die Krystalle beim Erkalten in dem Wasser nicht wieder auf. Sie enthalten nicht mehr Wasser, als das pulvrige Hydrat, sondern sind ebenfalls $Ca(OH)_2$.

Kohlensäure, hydratische Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure und Arsensäure fällen den Kalk aus dem Kalkwasser, indem sie unlösliche Salze mit dem Kalke bilden. Ein Uebermaass der Säuren, die Kieselsäure ausgenommen, macht aber den entstandenen Niederschlag verschwinden, indem dann lösliche saure Salze entstehen. Deshalb wird in den Lösungen dieser Säuren erst dann ein Niederschlag durch Kalkwasser hervorgebracht, wenn die Säuren neutralisirt oder doch fast neutralisirt sind.

Auch Substanzen, welche nicht chemisch auf den Kalk wirken, sind im Stande, durch Flächenwirkung dem Kalkwasser Kalk zu entziehen, so Grand, grober Sand und besonders Knochenkohle.

Wegen des Kohlensäuregehalts der Luft überzieht sich Kalkwasser, der Luft ausgesetzt, sogleich mit einem Häutchen von kohlensaurem Calcium, theils wasserhaltigem, theils wasserfreiem. Auch Kalkhydrat nimmt begierig Kohlensäure aus der Luft auf. Man glaubte früher, dass sich hierbei eine Verbindung von kohlensaurem Calcium und Kalkhydrat, $Ca(OH)_2 + CaCO_3$, ein basisch kohlensaures Calcium bilde (Fuchs), aber nach Wittstein's [1]) und Vogel's [2]) neueren Untersuchungen erfolgt allmälig vollständige Umwandlung des Kalkhydrats in wasserfreies kohlensaures Calcium. Im wasserfreien Zustande verbindet sich der Kalk bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Kohlensäure (vergl. bei kohlensaurem Calcium); dass gebrannter Kalk beim Liegen an der Luft zu kohlensaurem Calcium wird, hat darin seinen Grund, dass die Feuchtigkeit der Luft zunächst die Bildung von Hydrat veranlasst; der Kalk zerfällt zu Pulver (zerfallener Kalk). Der Kalk muss daher frisch verbraucht oder in gut verschlossenen Behältern aufbewahrt werden.

Bemerkenswerth ist die bedeutende Löslichkeit des Kalkhydrats in Zuckerlösungen. Sie ist die Folge der Bildung löslicher Verbindungen von Kalk und Zucker (Zuckerkalk, Calciumsacharat). Lässt man Zuckerlösung in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit mit überschüssigem Kalkhydrat stehen und vermischt man das Filtrat mit Weingeist, so scheidet dieser eine weisse voluminöse, nicht krystallinische Verbindung ab, welche nach der Formel: $CaO, C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ oder $C_{12}H_{20}CaO_{11} + 2 H_2O$ zusammengesetzt ist und bei 100^0 2 Mol. Wasser verliert [3]). Versetzt man dagegen eine wässerige Lösung von 6 bis 12 Thln. Kalk und 1 Thl. Zucker mit Alkohol, so entsteht nach Pelouze [4]) ein Dicalciumsacharat, $2 CaO, C_{12}H_{22}O_{11}$, so dass beim Fällen von Zuckerlösungen, die eine unbestimmte Menge Kalk enthalten, leicht ein Gemisch der beiden Sacharate erhalten wird. Erhitzt man die wässerige, nicht zu concentrirte Lösung dieser Verbindungen — sie sind in kaltem Wasser leicht löslich — oder die kalt bereitete und verdünnte Lösung von Kalkhydrat in Zucker-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 97, 224 — [2]) Jahresb. f. Chem. 1858, 236. — [3]) Péligot, Ann. Chem. Pharm. 30, 71; Ann. chim. phys. [3] 54, 378; Soubeiran, Ann. Chem. Pharm. 43, 229; Benedikt, Deutsch. chem. Ges. Ber. 6, 414. — [4]) Jahresber. f. Chem. 1864, 572; Boivin, Loiseau, Ann. chim. phys. [4] 6, 203.

lösung zum Sieden, so scheidet sich eine kalkreichere, unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $3\,CaO, C_{12}H_{22}O_{11}$ aus. Lässt man die Verbindung in der Flüssigkeit erkalten, in welcher sie sich beim Erhitzen gebildet hat, so löst sie sich, indem wieder die zuckerreicheren Verbindungen entstehen. Siedend heiss abfiltrirt, zeigt sie sich in Wasser unlöslich (Péligot[1]). Behandelt man das Tricalciumsacharat mit Alkohol, so entsteht nach Déon[2]) eine noch kalkreichere Verbindung, $6\,CaO, C_{12}H_{22}O_{11}$. Die wässerige Lösung der Verbindung, $CaO, C_{12}H_{22}O_{11}$, kann noch mehr Kalkhydrat aufnehmen, und zwar im Allgemeinen um so mehr, je concentrirter dieselbe ist; daher wächst im Allgemeinen das Lösungsvermögen einer Zuckerlösung für Kalk mit der Concentration. Nach Einigen wird für einen bestimmten Gehalt an Zucker bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge Kalk gelöst; nach Berthelot[3]) addirt sich aber in sehr verdünnten Lösungen noch der Löslichkeitsbetrag des Kalkhydrats in reinem Wasser hinzu. Auch in Glycerin ist das Kalkhydrat leicht löslich.

Der Kalk erleidet eine sehr ausgedehnte Anwendung. Er ist die billigste von allen Basen und eignet sich in vielen Fällen besonders deshalb zur Benutzung, weil er mit Kohlensäure und Schwefelsäure unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bildet, also leicht, entweder durch Kohlensäure oder Schwefelsäure, entfernt werden kann. Er dient zur Darstellung von Alkalilaugen und Ammoniakflüssigkeit, zur Bereitung von Chlorkalk, wird beim Gerben zum Enthaaren der Häute, in den Stearinkerzenfabriken zum Verseifen der Fette, in den Leuchtgasanstalten zum Reinigen des Gases, in den Zuckerraffinerien und besonders in den Rübenzuckerfabriken zur ersten Reinigung des Saftes (zur Scheidung) verwandt. Auf seine Eigenschaft, mit Zucker eine in Weingeist unlösliche Verbindung zu geben, hat man ein Verfahren gegründet, den Zucker aus Zuckerflüssigkeiten abzuscheiden, aus denen er nicht durch Krystallisation gewonnen werden kann, z. B. aus Melassen. Der Zuckerkalk lässt sich durch Kohlensäure zerlegen und liefert dann krystallisirbaren Zucker. Wegen der grossen Begierde, mit welcher der Kalk im frisch gebrannten Zustande das Wasser anzieht, benutzt man ihn, um gewissen Flüssigkeiten das Wasser, welches sie enthalten, zu entziehen, so z. B. zum Entwässern des Weingeistes. Auch zum Trocknen der Luft in eingeschlossenen Räumen, z. B. unter Glasglocken, oder in Schränken, welche Apparate wie Wagen u. s. w. enthalten, wird er benutzt. Die allgemeinste und bekannteste Anwendung erleidet er zur Bereitung des Mörtels für Bauten. Von dieser Anwendung wird in dem Anhange zum Calcium, besonders aber bei Aluminium ausführlicher die Rede sein.

Die Calciumsalze gleichen am meisten den Strontiumsalzen. Salpetersaures Calcium ist zerfliesslich und in Weingeist löslich, während salpetersaures Strontium luftbeständig und unlöslich in Weingeist ist. Chlorcalcium ist ebenfalls zerfliesslich und, wie das nicht zerfliessliche Chlorstrontium, in Weingeist löslich.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **54**, 383, wo sich auch eine Tabelle über die Löslichkeit des Kalkes in Zuckerlösungen findet; auch Ann. Chem. Pharm. **80**, 342, und Berthelot, Jahresber. f. Chem. 1856, 636. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **17**, 155. — [3]) Ann. Chem. Phys. [3] **46**, 173

Das Verhalten der Lösungen der Calciumsalze gegen Reagentien ergibt sich aus Folgendem:

Aus concentrirten Lösungen der Salze scheidet concentrirte Natronlauge Kalkhydrat ab. Ammoniakflüssigkeit fällt die Lösungen nicht.

Kohlensaure Alkalien fällen kohlensaures Calcium; phosphorsaures Natrium fällt aus neutralen oder alkalischen Lösungen phosphorsaures Calcium.

Die vorstehenden Reactionen sind denen gleich, wie sie in Lösungen der Strontiumsalze und Baryumsalze erhalten werden.

Dichromsaures Kalium und Kieselflusssäure fällen die Lösungen nicht. Hierin gleichen die Calciumsalze den Strontiumsalzen und unterscheiden sie sich von den Baryumsalzen.

Schwefelsäure fällt verdünnte Lösungen der Calciumsalze nicht, während verdünnte Lösungen der Baryumsalze und Strontiumsalze gefällt werden. Aus gemischten Lösungen lassen sich auf diese Weise Baryum und Strontium entfernen. Concentrirtere Lösungen der Calciumsalze werden durch Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag, wasserhaltiges schwefelsaures Calcium (Gyps), ist nicht feinpulverig, sondern körnig; aus heissen, sehr sauren Flüssigkeiten scheidet er sich beim Erkalten in Nadeln aus. Kochsalzlösung löst den Niederschlag, auch Salpetersäure löst ihn. Aus verdünnten, mit Schwefelsäure versetzten Lösungen der Calciumsalze wird Gyps durch Weingeist gefällt, da er in alkoholhaltigem Wasser weit weniger löslich ist als in Wasser.

Oxalsaures Ammonium fällt aus den verdünntesten Lösungen der Kalksalze einen weissen, feinpulverigen Niederschlag von oxalsaurem Calcium. Die Lösungen dürfen nicht sauer, wenigstens nicht von einer starken Säure sauer sein, da der Niederschlag wohl in Oxalsäure und Essigsäure, nicht aber in Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. unlöslich ist; am empfindlichsten wirkt das Reagens in ammoniakalischen Lösungen.

Calciumsalze mit nicht feuerbeständigen Säuren färben am Platindrahte die Weingeistflamme oder Gasflamme gelbroth. Salze mit feuerbeständigen Säuren geben die Reaction, wenn sie mit etwas concentrirter Salzsäure befeuchtet werden.

Calciumsuperoxyd.

Formel: CaO_2. — Moleculargewicht = 72.

Beim Glühen von Kalk im Sauerstoffstrome wird kein Sauerstoff aufgenommen, erhitzt man aber ganz reines, namentlich völlig eisenfreies kohlensaures Calcium in einer Sauerstoffatmosphäre zu schwachem Rothglühen, so bildet sich, nach Struve, etwas Superoxyd, wenn auch nicht aller Kalk in dasselbe verwandelt wird. Ein Hydrat, $CaO_2, 8\,H_2O$ oder $Ca(OH)_4 + 4\,H_2O$, wird bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd zu Kalkwasser in zarten Schuppen oder quadratischen Prismen und Tafeln gefällt [1]). Beim Erhitzen auf 130° hinterlässt dasselbe nach

[1]) Thénard, Ann. chim phys. 8, 313; Conroy, Chem. Soc. J. [2] 11, 808.

Schöne[1]) reines Superoxyd, das ein weisses, lockeres Pulver bildet und bei Rothgluth in Monoxyd übergeht. Auch eine Verbindung von Calciumsuperoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd lässt sich erhalten, doch ist dieselbe sehr leicht zersetzbar[2]).

Calciumsalze.

Chlorcalcium. — Formel: $CaCl_2$. — Moleculargewicht = 111. — In 100: Ca = 36·1, Cl = 63·9.

Eine Lösung des Salzes wird erhalten durch Neutralisiren von Salzsäure mit kohlensaurem Calcium. Die Reinheit der Lösung entspricht im Allgemeinen der Reinheit der Materialien, aber es gelingt auch, aus minder reinem kohlensaurem Calcium, z. B. aus Kreide, eine ziemlich reine Lösung darzustellen, wenn man auf folgende Weise operirt. Man trägt in die Salzsäure, welche eisenhaltig sein kann, aber frei sein muss von Schwefelsäure, das kohlensaure Calcium ein, bis nur noch schwach saure Reaction bemerkbar ist, oder man übergiesst das kohlensaure Calcium mit etwas Wasser und gibt nach und nach Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, setzt dann zu der Flüssigkeit Chlorwasser, bis sie schwach nach Chlor riecht, fügt hierauf Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, digerirt einige Zeit, filtrirt oder colirt und neutralisirt das Filtrat genau mit reiner Salzsäure. Durch das Chlor werden das vorhandene Eisenoxydul und Manganoxydul in Oxyde verwandelt, welche, nebst der Magnesia, bei der Digestion mit Kalk sich ausscheiden. Anstatt des kohlensauren Calciums kann natürlich auch gebrannter Kalk (Kalkbrei) genommen werden, und dann ist der Zusatz von Chlorwasser meist überflüssig, da das Eisen und Mangan in dem gebrannten Kalke gewöhnlich schon als Oxyde enthalten sind. — Der Rückstand von der Bereitung der Ammoniakflüssigkeit aus Salmiak und Kalk besteht im Wesentlichen aus basischem Chlorcalcium; übergiesst man denselben mit Wasser, so erhält man eine alkalisch reagirende Lösung von Chlorcalcium, welche, nach dem Coliren oder Filtriren, mit reiner Salzsäure neutralisirt wird.

Wird die, auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung durch Verdampfen in der Wärme concentrirt, so liefert sie beim Erkalten grosse Krystalle, hexagonale, oft gestreifte sechsseitige Säulen (Marignac), welche der Formel $CaCl_2 + 6H_2O$ (= 49·3 Proc. Wasser) entsprechen. Sie haben ein specifisches Gewicht von 1·635 nach Filhol, von 1·701 bei 17·1° nach Favre und schmelzen bei 29° (Kopp), 29·53° (Hammerl), wobei sich das Volum des Salzes um 9·6 Proc. vergrössert. In Wasser ist das krystallisirte Chlorcalcium unter beträchtlicher Wärmeabsorption löslich. Nach Rüdorff[3]) sinkt die Temperatur beim Auflösen von 25 Thln. des krystallisirten Salzes in 10 Thln. Wasser von 10·8° auf — 12·4°. Die Lösungswärme beträgt pro Mol. $CaCl_2, 6H_2O$ — 3258 Wärmeeinheiten. Soll es zur Kälteerzeugung benutzt werden, so stellt man es sich auf folgende Weise in dem erforderlichen Grade von Zertheilung dar. Man verkocht die Lösung, bis der Siedepunkt auf 129° C. gestiegen ist, wo sie

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 6, 1172. — [2]) Schöne, Ann. Chem. 192, 257. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 2, 68.

dann genau 6 Mol. Wasser enthält, lässt sie hierauf erkalten und schüttelt sie im Momente des Erstarrens, wodurch sie in ein trocknes, sehr feines Pulver verwandelt wird. Mit 400 g dieses Chlorcalciums und 300 g ganz trocknen Schnees können 700 g Quecksilber in 40 bis 50 Minuten zum Gefrieren gebracht werden, wenn das Wetter trocken und die Temperatur 0⁰ ist. Die grösste Kälte, welche Person mit dem Alkoholthermometer in dem Gemische beobachtete, war — 48·5⁰ C. [1]). Hammerl [2]) fand das Temperaturminimum bei Anwendung von 1 Mol. $CaCl_2, 6H_2O$ und 8·45 Mol. H_2O (als Schnee), die beide unter 0⁰ abgekühlt waren, zu — 54·9⁰.

Lässt man das krystallisirte Salz öfter schmelzen und wieder erstarren, so erhält man wohlausgebildete Krystalle eines Hydrates $CaCl_2 + 4H_2O$ (H. Hammerl [3]). Im Vacuum entlässt das Salz mit 6 Mol. H_2O 4 Mol. Wasser (Graham), ebenso beim Erhitzen auf 200⁰ C. (Mitscherlich). Verkocht man daher eine Lösung von Chlorcalcium, bis die Temperatur auf 200⁰ C. gestiegen ist, so resultirt das Salz mit 2 Mol. Wasser [4]). Bei stärkerem Erhitzen gehen, unter starkem Schäumen, auch diese 2 Mol. Wasser weg, und es bleibt wasserfreies Chlorcalcium als eine poröse Masse zurück, welche in der Rothglühhitze, nach Carnelley bei 723⁰, schmilzt. Man giesst das geschmolzene Salz auf eine Platte aus und bringt den erstarrten, krystallinischen Kuchen, welcher je nach der Reinheit des Salzes farblos oder gefärbt ist, nachdem er zerschlagen, in wohl zu verschliessende Gläser, da er, wie auch das trockne Salz, mit der grössten Begierde Wasser aus der Luft anzieht. Nach Dibbits [5]) verliert das krystallisirte Chlorcalcium in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur 5 Mol. Wasser (die ersten 4 Mol. schnell) und wird schon bei 80⁰ in trockner Luft wasserfrei. Das geschmolzene und trockne Salz, welches nach Filhol das specifische Gewicht 2·24, nach Quincke [6]) 2·205 bei 0⁰, 2·12 beim Schmelzpunkte, nach Favre und Valson 2·16 bei 27⁰ besitzt, löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erhitzung, und zwar werden pro Mol. $CaCl_2$ 18106 Wärmeeinheiten entwickelt (1. Abth., S. 174).

Nach Kremers löst sich 1 Thl. Chlorcalcium bei 10⁰ in 1·58 Thln., bei 40⁰ in 0·83 Thln., bei 60⁰ in 0·72 Thln. Wasser. Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser bei

0⁰	49·6 Thle. $CaCl_2$	40⁰	110 Thle. $CaCl_2$
5	54 „ „	50	120 „ „
10	60 „ „	60	129 „ „
15	66 „ „	70	136 „ „
20	74 „ „	80	142 „ „
25	82 „ „	90	147 „ „
30	93 „ „	95	151 „ „
33	100 „ „	99	154 „ „
35	104 „ „		

Die Löslichkeit des krystallisirten Chlorcalciums, $CaCl_2, 6H_2O$, ist von H. Hammerl [7]) zwischen den Temperaturen — 22·2 und 29·53⁰ untersucht. Die gesättigte Lösung enthält bei:

[1]) Pogg. Ann. **73**, 470. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **78**, 59. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **72**, 667. — [4]) Vergl. über die Hydrate des Chlorcalciums H. Lescoeur, Compt. rend. **92**, 1158. — [5]) Arch. néerland. **13**, 478. — [6]) Pogg. Ann. **138**, 141. — [7]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **72**, 287.

	Proc. $CaCl_2$	Proc. $CaCl_2, 6H_2O$
— 22°	32·24	63·61
0	36·91	72·82
+ 7·39	38·77	76·49
13·86	41·03	80·95
19·35	42·50	83·85
23·46	44·15	87·11
24·47	45·33	89·44
27·71	46·30	91·35
29·53	50·67	99·97

Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Gerlach bei einem Gehalte an wasserfreiem Chlorcalcium von

1 Proc.	1·0085	25 Proc.	1·2337
5 „	1·0426	30 „	1.2879
10 „	1·0870	35 „	1·3443
15 „	1·1336	40·66 „	1·4110
20 „	1·1822		

In salzsäurehaltigem Wasser ist das Chlorcalcium viel weniger löslich als in reinem Wasser. Bei 12° gesättigte Salzsäure löst nach Ditte[1]) 27 Proc. $CaCl_2$. Aus einer solchen Lösung krystallisirt das Hydrat $CaCl_2 + 2H_2O$.

Man benutzt das wasserfreie Chlorcalcium sehr häufig, um Gase zu trocknen, indem man diese durch Röhren gehen lässt, worin sich Stücke des trocknen Salzes befinden. Es dient ferner zur Herstellung einer vollkommen trocknen Atmosphäre, in welcher Körper, ohne Anwendung von Wärme, völlig ausgetrocknet werden können. Stellt man z. B. in einen eisernen, mit einem gut schliessenden Deckel versehenen Kessel, oder ein anderes passendes Gefäss, zwei offene Gläser, das eine Chlorcalcium, das andere Castoreum oder Opium in dünnen Scheiben enthaltend, so werden diese Droguen vollständig ausgetrocknet, ohne das Mindeste von ihrer Wirksamkeit einzubüssen (Mohr). Auch zum Entwässern von Alkohol, Aether und ähnlichen Flüssigkeiten erleidet das Clorcalcium häufig Anwendung. Bei der Elementaranalyse organischer Körper dient es zur Absorption des auftretenden Wassers. Es ist hierbei unerlässlich, dass das Chlorcalcium nicht alkalisch reagire, weil es sonst neben dem Wasser zugleich Kohlensäure zurückhält. Das geschmolzene Salz reagirt immer alkalisch, wenn man nicht beim Schmelzen etwas Salmiak oder etwas Salzsäure zusetzt. Die alkalische Reaction rührt von etwas Kalk her, welcher durch Einwirkung von Wasserdampf auf die schmelzende Masse unter gleichzeitigem Entweichen von Salzsäure gebildet wird. Nach Liebig's Vorgange zieht man daher das getrocknete poröse Salz für die Elementaranalyse dem geschmolzenen vor und es eignet sich dasselbe überhaupt wegen der porösen Beschaffenheit besser zum Trocknen der Gase als das geschmolzene. Die concentrirte Auflösung des Chlorcalciums benutzt man auch als Bad von höherem Siedepunkte. Eine Lösung von 50 Thln. des Salzes in 100 Thln. Wasser siedet bei 112° C., eine Lösung von 100 Thln. Salz in derselben

[1]) Compt. rend. **92**, 242.

Menge Wasser bei 128° C., eine Lösung von 200 Thln. bei 158° C. und endlich eine Auflösung von 325 Thln. in 100 Thln. Wasser bei ungefähr 180° C. (Legrand).

Das Chlorcalcium löst sich in wasserfreiem Alkohol, und zwar nehmen 10 Thle. Alkohol bei Siedhitze 7 Thle. des Salzes auf. Die Auflösung gibt in niederer Temperatur Krystalle, welche aus einer chemischen Verbindung von Chlorcalcium und Alkohol, einem Alkoholate, bestehen und nach der Formel $CaCl_2, 4C_2H_6O$ zusammengesetzt sind. Durch Wasser werden sie in ihre Bestandtheile zerlegt. Auch mit anderen organischen Verbindungen, z. B. mit Holzgeist, Fuselöl, Aceton u. a. m. vereinigt sich das Chlorcalcium in bestimmten Verhältnissen.

In einer Atmosphäre von Ammoniakgas absorbirt das Chlorcalcium bei niederer Temperatur 8 Mol. Ammoniak, indem es aufschwillt und zu einem feinen Pulver zerfällt [1]); aus diesem Grunde kann es zum Trocknen dieses Gases nicht angewandt werden. Bei mässigem Erhitzen verliert die Verbindung alles Ammoniak, weshalb sie zur Darstellung von flüssigem Ammoniak angewandt wird (2. Abth., S. 90). Die Dissociationsspannung ist nach Isambert [2]) bei 0° 120 mm, bei 46·2° 1551 mm. Nach ihm existiren noch die Verbindungen $CaCl_2, 2NH_3$ und $CaCl_2, 4NH_3$.

Kocht man eine Lösung von Chlorcalcium mit Kalkhydrat, so löst sich dieses auf und es scheiden sich aus der heiss filtrirten Lösung lange flache und dünne Krystalle aus, welche 49 Proc. Wasser enthalten, entsprechend der Formel $3CaO, CaCl_2 + 15H_2O$. Grimshaw [3]) ertheilt demselben die Formel $\left.\begin{matrix}CaOH\\CaCl\end{matrix}\right\}O + 7H_2O$. Sowohl Wasser als auch Weingeist zerlegen dieses basische Chlorcalcium.

Bromcalcium, $CaBr_2$. — Moleculargewicht = 200. — Das Salz kann durch Neutralisiren von Bromwasserstoffsäure mit Kalkhydrat oder kohlensaurem Calcium und durch Zersetzung einer Lösung von Eisenbromidbromür durch Kalkhydrat erhalten werden. Die Lösung von Eisenbromidbromür bereitet man wie die Lösung von Eisenjodidjodür. Auch nach der für die Darstellung von Jodkalium von Pettenkofer empfohlenen Methode (S. 95) kann das Salz dargestellt werden. Man lässt 12·5 Thle. Brom und 1 Thl. Phosphor in Wasser auf einander einwirken, neutralisirt die Flüssigkeit, welche Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure enthält, mit Aetzkalk und filtrirt die Lösung von dem phosphorsauren Calcium. Faust [4]) löst 20 Thle. Schwefel in 240 Thln. Brom, giesst die Flüssigkeit in dünne Kalkmilch, die 140 Thle. CaO enthält, und fällt das Calciumsulfat durch Alkohol. Beim Eindampfen der Lösung bleibt das Salz als eine weisse, sehr zerfliessliche und auch in Alkohol sehr lösliche Masse zurück, welche in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung schmilzt und ein specifisches Gewicht von 3·32 besitzt (Bödeker). Es krystallisirt nur schwierig und aus sehr concentrirter Lösung in seideglänzenden Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei

---

[1]) Berzelius; H. Rose, Pogg. Ann. **20**, 154; Weinhold, Progr. der Gewerbeschule zu Chemnitz 1873, 34. — [2]) Compt. rend. **66**, 1259; auch Lowy, daselbst **70**, 393. — [3]) Chem. News **30**, 280. — [4]) Arch. Pharm. [2] **131**, 216.

0°	125 Thle.	60° . . .	278 Thle.
20	145 „	105 . . .	312 „
40	213 „		

Bromcalcium. Das specifische Gewicht der Lösung ist bei 19·5° und einem Gehalte von

5 Proc. . . .	1·044	30 Proc. . . .	1·315
10 „ . . .	1·089	35 „ . . .	1·385
15 „ . . .	1·139	40 „ . . .	1·461
20 „ . . .	1·194	45 „ . . .	1·549
25 „ . . .	1·252	50 „ . . .	1·641

(Kremers[1]). Auch in Alkohol ist das Salz leicht löslich. Kocht man die Lösung mit Kalkhydrat, so gibt die abfiltrirte Flüssigkeit feine Nadeln eines dem Oxychloride ähnlichen Oxybromids. Das trockne Salz absorbirt 6 Mol. Ammoniakgas (Rammelsberg[2]).

Jodcalcium, CaJ_2. — Moleculargewicht = 294. — Das Salz ist wie das Bromcalcium unter Anwendung von 1 Thl. amorphem Phosphor, 40 Thln. Wasser und 20 Thln. Jod zu erhalten. Die Lösung muss unter Ausschluss der Luft eingedampft werden, da sie durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Man kann aus der concentrirten Auflösung wasserhaltige Nadeln bekommen; beim Eindampfen zur Trockne hinterbleibt eine weisse, zerfliessliche, in Alkohol lösliche Salzmasse, die schmelzbar ist, aber beim Schmelzen unter Zutritt der Luft zersetzt wird, indem Jod entweicht und Kalk entsteht. 100 Thle. Wasser lösen nach Kremers bei:

0°	192 Thle.	43° . . .	286 Thle.
20	204 „	92 . . .	435 „
40	228 „		

Jodcalcium. Das specifische Gewicht der Lösungen ist bei 19·5° und einem Gehalte von

5 Proc. . . .	1·044	35 Proc. . . .	1·398
10 „ . . .	1·090	40 „ . . .	1·477
15 „ . . .	1·140	45 „ . . .	1·567
20 „ . . .	1·198	50 „ . . .	1·665
25 „ . . .	1·260	55 „ . . .	1·780
30 „ . . .	1·321	60 „ . . .	1·910

Wird eine concentrirte Lösung des Salzes mit Jod digerirt und die schwarze Flüssigkeit im Vacuo über kohlensaurem Kalium eingedampft, so schiessen grosse, schwarzgrüne, metallglänzende Krystalle eines Superjodids an (Berzelius).

Nach Isambert[3]) absorbirt das Jodcalcium 6 Mol. Ammoniak.

Fluorcalcium, $CaFl_2$. — Moleculargewicht = 78. — In 100: Ca = 51·28, Fl = 48·72.

---

[1]) Pogg. Ann. **99**, 435; **103**, 57; **104**, 133; von Gerlach berechnet (Zeitschr. analyt. Chem. 8, 285). — [2]) Pogg, Ann. **55**, 239. — [3]) Compt. rend. **66**, 1259.

Das Mineral Flussspath, welches in Würfeln, Octaëdern und Combinationen desselben (Fig. 114 und 115) krystallisirt, aber auch derb,

Fig. 114.

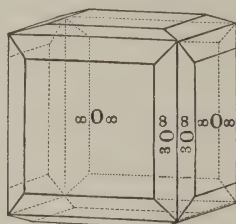
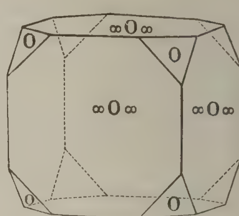
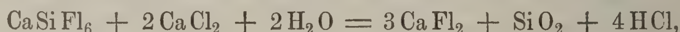


Fig. 115.



ziemlich verbreitet vorkommt, namentlich als Begleiter von Erzen, ist Fluorcalcium. Es ist häufig sehr schön, gewöhnlich grün oder purpurroth gefärbt. Erwärmt man es gelinde auf einer Metallplatte, so leuchtet (phosphorescirt) es im Dunkeln. Das specifische Gewicht desselben ist 3·183 nach Kenngott, die specifische Wärme 0·215 nach Regnault, 0·209 nach Kopp. Der Brechungsexponent für Roth 1·433, für Gelb 1·435 (Des-Cloizeaux). Es ist das Material, der Ausgangspunkt, für die Bereitung der Fluorverbindungen und dient in ausgedehntem Maassstabe als Schmelzmittel (Fluss) bei Hüttenprocessen. Die schön gefärbten Varietäten werden vielfach zu Schmucksachen, Vasen, Schalen und dergleichen verarbeitet.

Neutralisirt man Flusssäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Calcium, so erhält man das Fluorcalcium als ein körniges Pulver, und vermischt man die Lösung eines neutralen Calciumsalzes mit der Lösung eines Fluorids, so scheidet es sich gallertartig aus. Erhitzt man dies gefällte Fluorcalcium mit verdünnter Salzsäure 10 Stunden auf 240°, so geht es in mikroskopische Octaëder und Würfeloctaëder über (Scherer und Drechsel[1]). Ebenso wird es krystallisirt erhalten durch längeres Erhitzen von Kieselfluorcalcium mit wässerigem Chlorcalcium:



$$CaSiFl_6 + 2\,CaCl_2 + 2\,H_2O = 3\,CaFl_2 + SiO_2 + 4\,HCl,$$

oder durch Schmelzen des amorphen Flussspathes mit Chlorkalium oder Chlornatrium, oder von Fluornatrium mit Chlorcalcium (Röder[2]).

Das Fluorcalcium ist in Wasser nicht völlig unlöslich. Kochendes Wasser löst fein gepulverten Flussspath bemerkbar auf; kaltes Wasser wirkt langsamer. Nach Wilson lösen 1000 Thle. Wasser von 15° 0·37 Thle. Fluorcalcium. Daher findet das Salz sich nicht selten in Wässern (Karlsbad). Wilson fand es in der Mutterlauge des Seewassers. Auch im Harne, wie es schon Berzelius angegeben, in der Milch und in dem Schmelze der Zähne kommt es vor.

Weder das natürliche noch das künstlich dargestellte Fluorcalcium werden in niederer Temperatur durch Schwefelsäure zerlegt, sie bilden damit eine dicke, klebrige Flüssigkeit; bei 40° C. aber beginnt die Zerlegung, es entsteht schwefelsaures Calcium, und Fluorwasserstoffsäure entweicht

[1]) J. pr. Chem. [2] 7, 63; Sénarmont, Ann. chim. phys. [3] 32, 129. —
[2]) Krystall. Fluorverb. Göttingen 1863, 15.

(siehe diese). Es wird auch weder auf nassem noch trocknem Wege durch Kalihydrat oder Natronhydrat zersetzt, wohl aber auf trocknem Wege durch kohlensaures Kalium und Natrium, besonders wenn es geschlämmt war (Berzelius).

Im Porzellanofenfeuer schmilzt das Fluorcalcium und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse mit den Blätterdurchgängen des Octaëders (Magnus). Vor dem Löthrohre schmilzt das Fluorcalcium anfangs leicht, geht aber bald unter Entwickelung von Flusssäure in unschmelzbaren Kalk über. Dieselbe Zersetzung erleidet es rasch beim Rothglühen im Wasserdampf (Fremy). Mit Gyps schmilzt es sehr leicht zusammen, welche Eigenschaft als Erkennungsmittel beider Körper vor dem Löthrohre benutzt wird. 1 Thl. Flussspath und $1^1/_3$ Thle. Gyps geben im Platintiegel geschmolzen beim Erkalten eine emailartige Masse. Dasselbe Verhalten zeigt das Fluorcalcium gegen schwefelsaures Baryum und Strontium.

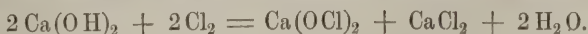
Der bei Wölsendorf und Joachimsthal verkommende blaue Flussspath ist schon 1. Abth., S. 258 besprochen [1]).

Ein saures Fluorcalcium oder Fluorwasserstoffcalcium, $CaFl_2, 2HFl + 6H_2O$, entsteht nach Fremy [2]) durch Verdunsten einer Lösung von Kalk in viel überschüssiger Flusssäure in kleinen Krystallen, die an kochendes Wasser Flusssäure abgeben.

Unterchlorigsaures Calcium, $Ca(OCl)_2$. — Eine Lösung des Salzes entsteht beim Neutralisiren einer Lösung von unterchloriger Säure mit Kalkhydrat. Es bildet sich ferner neben Chlorcalcium, beim Zusammentreffen von Chlorgas mit Kalkmilch oder bei Behandeln von Chlorkalk mit Wasser. Im krystallisirten Zustande mit 4 Mol. Krystallwasser ist das unterchlorigsaure Calcium von Kingzett [3]) erhalten worden. Es bildet sich durch Abkühlen eines wässerigen, filtrirten Auszuges von Chlorkalk durch eine Kältemischung und Aufthauen der erhaltenen festen Masse auf einem Filter in langen, federförmigen Krystallen oder beim Verdunsten einer wässerigen Chlorkalklösung über Schwefelsäure im Vacuum.

Chlorkalk; Bleichkalk, *Chlorure de chaux*, *Chloride of lime*, *Bleaching powder*. — Mit dem Namen Chlorkalk bezeichnet man das Product der Einwirkung von Chlorgas auf gelöschten Kalk. Das Präparat ist für die Technik von hoher Bedeutung, weil es die ausgedehnteste Anwendung zum Bleichen der Baumwolle, des Leinens, der Papiermasse, überhaupt der Pflanzenfaser erleidet; es ist für den Chemiker von Interesse, weil es Veranlassung gegeben hat zur ausführlichen Untersuchung über die Natur der sogenannten Bleichverbindungen oder Bleichsalze (1. Abth., S. 346).

Wenn man durch Kalkmilch bei niederer Temperatur Chlorgas leitet, so erfolgt eine Zersetzung des Kalkhydrats, ganz ähnlich derjenigen, wie sie das Kalihydrat in einer verdünnten kalten Kalilauge erleidet, auf welche man in gleicher Weise Chlorgas einwirken lässt. Es entsteht nämlich eine Lösung von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium:



$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

---

[1]) Nach O. Loew wird der eigenthümliche Geruch dieses Minerals durch freies Fluor, vielleicht durch Dissociation von Cerfluorid ($CeFl_4$) entstanden, bewirkt (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 1144). — [2]) Ann. chim. phys. [3] **47**, 35. — [3]) Chem. Soc. J. [2] **13**, 404.

Da das Bleichvermögen der unterchlorigen Säure das Doppelte des Bleichvermögens ihres Chlorgehalts ist (siehe unterchlorige Säure), so kann in einem Gemenge aus gleichen Molecülen unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium, wie es auf angegebene Weise entstanden ist, die ganze Menge des Chlors als bleichend gedacht werden.

Lässt man dagegen auf trocknen gelöschten Kalk Chlor einwirken, so bleibt immer eine gewisse Menge desselben unverändert, auch wenn man das Gemisch von Zeit zu Zeit innig verreibt und andauernd mit Chlor behandelt. Im günstigsten Falle erhält man so ein Product, das 44 Proc. bleichendes Chlor enthält. Graham [1]) und Merz [2]), sowie Tschingianjanz, Fricke und Reimer [3]) glaubten früher gefunden zu haben, dass bei 100^0 getrocknetes wasserfreies Kalkhydrat kein Chlor aufzunehmen vermöge, dass aber schon ein ganz geringer Rückhalt von Wasser (z. B. 0·4 Proc.) die Bildung des Chlorkalks einleite. Kopfer [4]), Stahlschmidt [5]), Lunge und Schäppi [6]) haben jedoch gezeigt, dass dies unrichtig und dass auch Kalkhydrat, welches mit Aetzkalk gemischt ist, Chlor aufzunehmen vermag. Es kommt jedoch vor, dass ein gewisses Kalkhydrat leichter Chlor aufnimmt als ein anderes, wahrscheinlich von kleinen Veränderungen, die das Kalkhydrat beim Brennen, Löschen, Trocknen in seinem Aggregatzustande erleidet, herrührend. Reines Calciumoxyd, Aetzkalk absorbirt dagegen kein Chlor. Nach Lunge und Schäppi werden folgende Mengen von Chlor, von Kalk, der verschiedenen Wassergehalt zeigt, absorbirt, wobei zu beachten ist, dass dem reinen, trocknen Kalkhydrat 24·33 Proc. Wasser entsprechen.

Wassergehalt des angewendeten Kalkes	Gehalt des Chlorkalkes an bleichendem Chlor
6·5 Proc.	9·06 Proc.
13·6 „	32·86 „
13·64 „	33·34 „
17·6 „	37·38 „
21·6 „	38·82 „
24·0 „	40·71 „
26·0 „	40·89 „
27·8 „	43·13 „
28·2 „	40·36 „
30·1 „	38·78 „
31·8 „	36·85 „

Wird das Chlor unvollständig getrocknet, z. B. durch ein 1 m langes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr, wodurch das Gas etwa so trocken wird, wie das in den Chlorkalkfabriken angewandte, so wird (im Maximum) etwas weniger Chlor aufgenommen:

Wassergehalt des Kalkes	Bleichendes Chlor im Chlorkalk
24·0 Proc.	42·12 Proc.
26·0 „	41·59 „
28·2 „	40·54 „

[1]) 4. Aufl. dieses Buches, 2. Abth., S. 534. — [2]) Dingl. pol. J. **153**, 358. — [3]) Dingl. pol. J. **192**, 297. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 314. — [5]) Dingl. pol. J. **221**, 243 und 335. — [6]) Dingl. pol. J. **237**, 63.

Wird das Chlor zuvor durch Wasser von höherer Temperatur geleitet, so wird noch weniger Chlor aufgenommen.

Der Chlorkalk ist ein weisses, etwas backendes Pulver, riecht schwach nach unterchloriger Säure und lässt sich mit Wasser leicht zu einem zarten Brei verreiben. Nimmt man auf 1 Thl. Chlorkalk etwa 20 Thle. Wasser, so löst er sich bis auf einen nicht bedeutenden Rückstand, der, abgesehen von den unlöslichen Beimengungen des benutzten Kalks, Kalkhydrat ist, aber stets auch einen Rückhalt von unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium zeigt. Der Rückstand muss von Salzsäure fast vollständig gelöst werden, was ungelöst bleibt, ist Thon und Sand des angewandten Kalks. Hat die Salzsäurelösung eine gelbe Farbe, so war der Kalk eisenhaltig.

Behandelt man Chlorkalk wiederholt mit kleineren Mengen kalten Wassers, so enthält der erste Auszug Chlorcalcium sehr überwiegend über unterchlorigsaurem Calcium; auch bei dem zweiten Auszuge ist Chlorcalcium noch in relativ grösserer Menge vorhanden, in den folgenden Auszügen aber ist der Gehalt an unterchlorigsaurem Calcium relativ grösser, aber der absolute Gehalt geringer als in den ersten Auszügen.

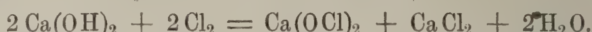
Versetzt man eine Chlorkalklösung oder festen Chlorkalk mit einem Ueberschusse einer starken Säure, so wird nur freies Chlor entwickelt, setzt man weniger Säure (jedoch nicht Salzsäure) hinzu, so entsteht bei Anwendung von concentrirten Chlorkalklösungen freies Chlor und unterchlorige Säure, bei verdünnten Lösungen nur unterchlorige Säure. Es lässt sich daher durch Destillation einer solchen Chlorkalklösung mit einer zur völligen Zersetzung ungenügenden Menge von Säure eine Lösung von unterchloriger Säure darstellen. Auch bei Anwendung von Kohlensäure, wenn man diese gasförmig in die Chlorkalklösung einleitet, erhält man nur unterchlorige Säure. Auf trocknen Chlorkalk wirkt Kohlensäure nicht ein, feuchter dagegen wird von derselben völlig zersetzt und zwar so, dass sämmtliches Chlor im freien Zustande entweicht[1]).

Ueber die Natur der bleichenden Verbindung, welche in dem Chlorkalke enthalten ist, sind im Laufe der Zeit sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen worden; noch keine derselben hat sich aber bis jetzt einer allgemeinen Anerkennung zu erfreuen gehabt. In der ersten Zeit nach der Entdeckung des Chlorkalkes stellte man sich denselben einfach als eine Verbindung von Chlor und Kalk vor, als $CaOCl_2$ (Millon, Muspratt). Berzelius glaubte, dass er chlorigsaures Calcium enthalte. Nach der Entdeckung der unterchlorigen Säure durch Balard schrieb man

---

[1]) Dies ist das Resultat der grossen Zahl von Abhandlungen, die in neuerer Zeit über Chlorkalk erschienen sind, namentlich derjenigen von Lunge und Schäppi (Dingl. pol. J. **237**, 63). Schäppi (Beiträge zur Constitution des Bleichkalkes. Inauguraldissertation Zürich 1881 und Wagn. Jahresbr. 1881, 281). Die übrigen Abhandlungen gaben zum Theil widersprechende Resultate. Es muss bezüglich derselben auf die Originale verwiesen werden. Siehe Kolb, Compt. rend. **65**, 530; Davis, Chem. News **27**, 225; Goepner, Dingl. pol. J. **209**, 204; Schorlemmer, Deutsch. chem. Ges. Ber. **6**, 1509; Frederking, Chem. Centr. 1876, 429; Richters und Juncker, Dingl. pol. J. **209**, 31; F. K. Dingl. pol. J. **211**, 461; Wolters, J. pr. Chem. [2] **10**, 128; Opl, Dingl. pol. J. **225**, 233, 325; P. Caspari, Arch. Pharm. [3] **8**, 229; Limpach, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **72**, 287; Chem. Centr. 1876, 257; Kopfer, Ann. Chem. Pharm. **177**, 314. Vgl. auch Lunge, Handbuch der Sodaindustrie **2**, 710, woselbst diese Abhandlungen ausführlich besprochen sind, und 1. Abth. dieses Buches, S. 353 u. ff.

allgemein seine bleichende Wirkung einem Gehalte an unterchlorigsaurem Calcium zu und betrachtete ihn als eine Mischung dieses Salzes mit Chlorcalcium und unverändertem Kalkhydrat. Durch eine Arbeit von Gay-Lussac [1]) wurde diese Ansicht bestätigt und bis auf die letzten Jahre als unzweifelhaft richtig betrachtet. Der Chlorkalk entstand dann nach der Gleichung:



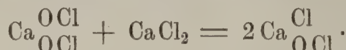
$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Es musste jedoch sehr bald auffallen, dass einerseits das in dem Chlorkalke angenommene Chlorcalcium sich nicht in dem Maasse, als es die Formel forderte, durch seine Zerfliesslichkeit und Löslichkeit in Alkohol nachweisen liess, andererseits dass Chlorkalk nicht ohne einen bedeutenden Gehalt an Kalkhydrat erhalten werden konnte. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten nahm Fresenius [2]) an, dass in dem Chlorkalke nicht Chlorcalcium, sondern ein Calciumoxychlorid, $CaCl_2, 2\,CaO$, enthalten sei, auf welches Chlor nicht wirke. Der Chlorkalk bilde sich dann nach der Gleichung:



$$4\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2, 2\,CaO + 4\,H_2O.$$

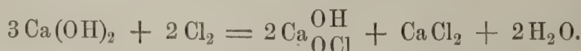
Das Unhaltbare dieser Ansicht wurde jedoch bald erkannt. Die obige Gleichung verlangt, dass im Chlorkalke höchstens 32 Proc. bleichendes Chlor enthalten sein können, während doch der in der Technik hergestellte über 35 Proc. enthält, und Bolley stellte fest, dass das krystallisirte Calciumoxychlorid, $CaCl_2, 2\,CaO + 15\,H_2O$, leicht von Chlor unter Bildung von Calciumhypochlorit angegriffen wird. Eine mit vielem Beifall aufgenommene Formel stellte Odling auf. Er zog die beiden Molecüle unterchlorigsaures Calcium und Chlorcalcium zusammen zu zwei Molecülen einer Verbindung $Ca{}^{Cl}_{OCl}$, d. h. zu einem unterchlorigsauren Calcium, indem die eine Gruppe, OCl, durch Chlor ersetzt ist:



$$Ca{}^{OCl}_{OCl} + CaCl_2 = 2\,Ca{}^{Cl}_{OCl}.$$

Göpner und einige andere neuere Chemiker betrachten die bleichende Verbindung als durch directe Addition von Kalk und Chlor entstanden, kommen also auf die alte, oben angegebene Ansicht zurück.

Diese Formeln erklären das Verhalten des Chlorkalks mehr oder weniger gut, geben aber keine Rechenschaft darüber, dass stets in demselben eine nicht unbedeutende Menge von Kalkhydrat enthalten ist. Bolley suchte die Gegenwart desselben dadurch zu erklären, dass er annahm, die bleichende Verbindung umschliesse mechanisch den Kalk, so dass derselbe vor der Wirkung des Chlors geschützt sei. Diese Erklärung genügte jedoch vielen Chemikern nicht, und den meisten neueren Arbeiten liegt das Bestreben zu Grunde, eine annehmbarere Erklärung zu finden. Die wichtigste Arbeit in dieser Richtung ist von Stahlschmidt. Nach diesem enthält der Chlorkalk ein basisches unterchlorigsaures Calcium und Chlorcalcium und entsteht nach der Gleichung:



$$3\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = 2\,Ca{}^{OH}_{OCl} + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 5, 273 (1842). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 317.

Die Formel von Stahlschmidt verlangt 39·01 Proc. wirksames Chlor und 15·38 Proc. Kalk, während Stahlschmidt in einer Reihe von Versuchen 39·06 Proc. Chlor und 15·29 bis 15·67 Proc. Kalk erhielt. Von dem Wasser wurden 2 Molecüle bei verhältnissmässig niederer Temperatur verjagt (gef. 9·41 und 10·01, ber. 9·89 Proc.), das dritte aber selbst bei Rothgluth nicht abgegeben, dagegen alle 3 Mol. Wasser durch Erhitzen mit Soda ausgetrieben. Lunge konnte diese Angaben nicht bestätigen. Er fand, wie schon oben angegeben, dass man leicht Chlorkalk mit 44 Proc. bleichendem Chlor erhält, während Stahlschmidt's Formel nur 39 Proc. zulässt. Das Wasser des Chlorkalks entweicht nach Lunge und Schäppi vollständig beim Erhitzen bis zur Rothgluth auch ohne Zusatz von Soda. Ein grosser Theil desselben wird beim Stehen über Schwefelsäure abgegeben, dann ein Theil bei 150° und der Rest bei Rothgluth, und zwar wurde von einem Chlorkalk mit 17·14 Gesammtwassergehalt über Schwefelsäure 7·66, bei 150° 5·06, bei Rothgluth 4·42 [1]) Proc. abgegeben. Schäppi betrachtet das bei 150° entweichende Wasser als Constitutionswasser der bleichenden Verbindung und gibt letzterer die Formel $2\,CaOCl_2, H_2O$ (ber. 5·37 Proc. H_2O).

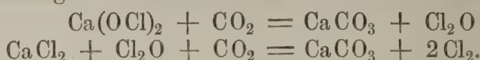
Es bleibt somit zur Erklärung des Kalkhydratgehaltes des Chlorkalks nur die Ansicht von Bolley übrig, dass das Kalkhydrat mechanisch durch die bleichende Verbindung vor der Wirkung des Chlors geschützt werde, eine Ansicht, der sich auch Lunge und Schäppi anschliessen. Aus der Analyse eines sehr guten, im Laboratorium von Lunge und Schäppi dargestellten Chlorkalkes berechnet sich die Zusammensetzung:

$CaOCl_2$ . . .	88·08
$CaCO_3$ . . .	0·96
$CaCl_2$ . . .	0·45
$Ca(OH)_2$ . .	6·74
Wasser . . .	3·77
	100·00.

Der Kalkhydratgehalt beträgt hier nur $^1/_7$ von der als $CaOCl_2$ vorkommenden Kalkmenge und macht es nach Lunge und Schäppi nicht nöthig, in der Formel des Chlorkalkes darauf Rücksicht zu nehmen. Diese Ansicht hat durch die neueste Arbeit von Kraut [2]) eine wesentliche Stütze erhalten. Kraut fand, dass auch Oxydhydrate einwerthiger Metalle, wie Lithium (S. 460), bei Einwirkung von Chlor bleichende Verbindungen geben, in denen Chlormetall und unverändertes Oxydhydrat enthalten ist. Er zieht aus diesen Resultaten den Schluss, dass die Annahme der Formel von Odling, $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$, nicht nöthig sei, da auch einwerthige Metalle, bei welchen also eine Zusammenziehung von unterchlorigsaurem Salze und Chlormetall nicht möglich ist, analoge Verbindungen bilden. Die Schwierigkeit, welche die Annahme von fertig gebildetem unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium im Chlorkalk dadurch machte, dass sie scheinbar keine Erklärung für die Zersetzung des Chlorkalks durch feuchte Kohlensäure unter Freiwerden von Chlor zulässt, hat

[1]) Dieses Wasser muss dem in dem Chlorkalk enthaltenen Kalkkydrat entsprechen, da auch dieses erst bei Rothgluth Wasser verliert. — [2]) Ann. Chem. **214**, 354.

Kraut zu beseitigen gesucht. Nach ihm wird aus dem unterchlorigsauren Calcium durch Kohlensäure zunächst unterchlorige Säure frei, die dann unter Mitwirkung von Kohlensäure das Chlorcalcium zersetzt:



$$Ca(OCl)_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2O$$
$$CaCl_2 + Cl_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2\,Cl_2.$$

Lunge und Naef[1]) halten aber auch diesen Resultaten gegenüber die Formel von Odling aufrecht. Sie fanden, dass Chlorcalcium auch durch unterchlorige Säure allein unter Bildung von Chlorkalk und freiem Chlor zersetzt wird und dass Chlorlithion nicht, wie Kraut angibt, leicht durch Kohlensäure unter Chlorentwickelung in Lithiumcarbonat übergeht, sich also anders als Chlorkalk verhält.

In der wässerigen Lösung des Chlorkalkes ist jedenfalls (wenigstens wenn dieselbe einige Zeit gestanden hat) Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium anzunehmen.

Der geeignete Ort für die fabrikmässige Bereitung von Chlorkalk sind die Sodafabriken, weil in diesen bei der Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat (schwefelsaures Natrium) enorme Mengen von Salzsäure als Nebenproduct erhalten werden, die sich auf keine andere Weise vortheilhafter verwerthen lassen, als dass man Chlor daraus entwickelt für die Darstellung von Chlorkalk und chlorsaurem Kalium.

Zunächst ist möglichst thonfreier und eisenfreier gebrannter Kalk, wie er aus sehr reinen Kalksteinen oder aus Kreide erhalten wird, in ein Kalkhydrat von geeigneter Beschaffenheit zu verwandeln, das heisst in ein Hydrat von erforderlichem Wassergehalte und von möglichst feiner Zertheilung. Man löscht den Kalk, indem man ihn auf eine gemauerte Tenne, welche vor Regen geschützt ist, in einer Höhe von 30 bis 40 cm ausbreitet und ihn mit einem mit einer Brause versehenen Wasserschlauche oder einer Giesskanne besprengt, bis die Hydratbildung sich durch die bekannten Erscheinungen, des Erhitzens, Ausstossens von Dampf und Aufschwellens der Kalkstücke, anzeigt. Der Kalk wird dann wiederholt mit einer Schaufel umgewendet und mit Wasser besprengt, so dass sich alle Theile desselben gleichmässig lösen und Alles, was sich überhaupt lösen will, zu einem leichten, feinen Pulver zerfallen ist. Die gröberen, ungelöschten Stücke werden ausgelesen und fortgeworfen, wenn sie Kiesel oder Feuersteine sind; Stücke von ungebranntem oder nicht gelöschtem Kalk können in der Sodafabrik oder zur Neutralisation der sauren Manganlaugen bei Weldon's Process verwandt werden, dürfen aber nicht, wie dies früher von Varrentrapp angegeben ist, gemahlen und dem gesiebten Kalkhydrat zugesetzt werden[2]). Das Kalkhydrat wird vermittelst eines rotirenden Siebes aus Messing- oder Eisendraht abgesiebt und dann in grossen Holzkästen oder Fässern einige Tage aufbewahrt, damit es sich völlig löscht und abkühlt. Das auf dem Siebe abgefallene Grobe kann zu Mörtel und dergleichen verwandt werden. Die Erfahrung hat, wie wir schon oben gesehen, gelehrt, dass das Kalkhydrat leichter Chlor aufnimmt, wenn es etwas überschüssiges Wasser enthält; die Menge desselben darf zwischen 6 bis höchstens 8 Procent schwanken, ein grösserer Wassergehalt gefährdet die Haltbarkeit des daraus erhaltenen Chlorkalkes

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1883, 842. — [2]) Lunge, Sodaindustrie, Braunschweig 1879, 2, 761.

in hohem Grade. Es wird deshalb das Kalkhydrat auf seinen Wassergehalt untersucht, indem man eine Probe bei 100 bis 110° trocknet.

Zur Entwickelung des Chlorgases aus Salzsäure und Braunstein dienen die bei Chlor und chlorsaurem Kalium beschriebenen Apparate, also meistens aus getheertem Sandstein aufgebaute Gefässe.

Gewöhnlich wird bei der Chlorentwickelung die erhaltene Manganlauge nach Weldon verarbeitet, d. h. das Mangansuperoxyd daraus regenerirt. Das Princip und auch die Ausführung dieses Verfahrens ist schon ausführlich in der ersten Abtheilung dieses Buches beschrieben. Die Chlorentwickler weichen bei diesem Verfahren von dem gewöhnlichen ziemlich ab. Der S. 108, Fig. 18 u. 19, beschriebene Apparat wird zur Zersetzung des neu in den Process eingeführten Braunsteins angewandt, dagegen werden zur Zersetzung des regenerirten Braunsteins andere Apparate benutzt. In kleineren Fabriken, d. h. solchen, welche 7 bis 8 Tonnen Chlorkalk täglich produciren, wendet man häufig die in den Figuren 116 u. 117 abgebildeten Apparate an. Fig. 116 ist die Ansicht von oben, Fig. 117 theils Vorderansicht, theils Durchschnitt. Der Apparat ist aus Steinplatten aufgebaut, die Grundplatte 2·55 m im Quadrat und 25 bis 30 cm dick, die Seitenwände 3 m hoch und aus zwei Stockwerken (Fig. 117) zusammengesetzt, das untere zweckmässig mit einer Armatur von starken Eisenbahnschienen umgeben, wie es die Figur bei *b* zeigt. *c* ist das Rohr zum Einlassen des Dampfes, *d* der 15 cm weite Trichter zum Einlassen des regenerirten Manganschlammes, *e* der 75 mm weite Thonhahn zum Einlassen der Säure, *f* ein ganz ähnlicher

Fig. 116.

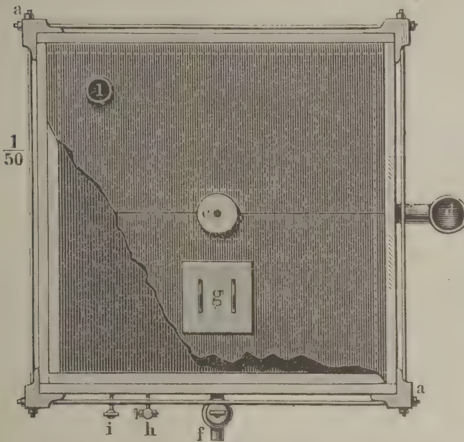
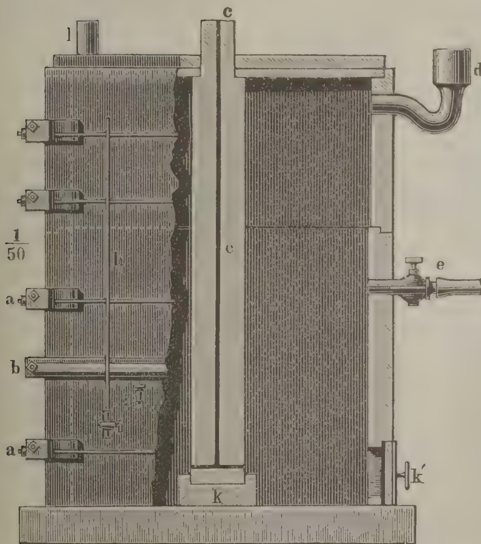


Fig. 117.



Hahn zum Ablassen der Manganlauge, *g* und *k* Mannlöcher, *h* Wasserstandsrohr, *l* Gasrohr, auf dem Deckel angebracht, zum Entweichen des

Fig. 118.

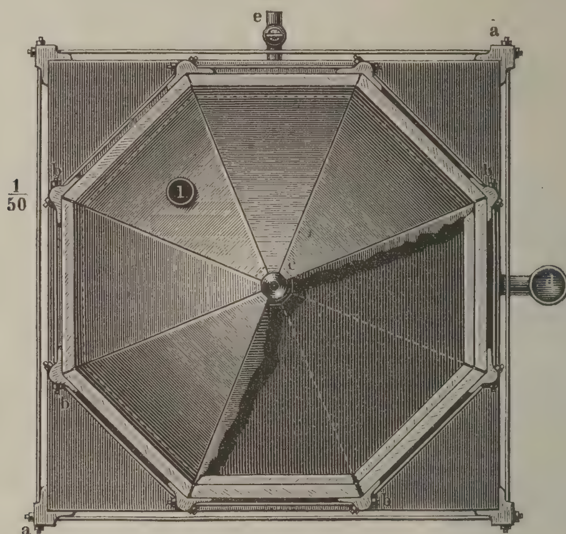
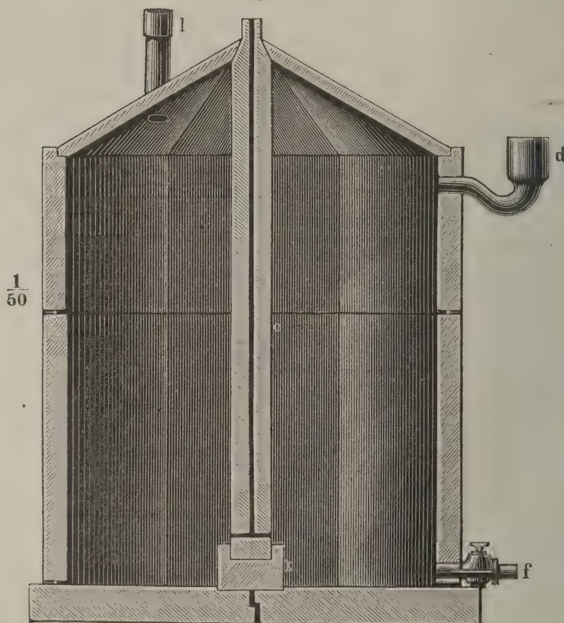


Fig. 119.



Chlorgases. Für grössere Fabriken werden achteckige Entwickler angewandt, wie sie Fig. 118 in Ansicht von oben, mit theilweiser Weglassung

der Deckplatten, Fig. 119 im Längsdurchschnitt (mit Weglassung der Armatur) im Maassstabe von $^1/_{50}$ zeigt.

Das Chlorgas muss dem Kalke möglichst trocken, möglichst kalt und möglichst frei von Salzsäuregas zugeführt werden. Man lässt es deshalb, aus den Entwickelungsgefässen tretend, um es zu kühlen und von Feuchtigkeit zu befreien, in einen Sammler aus Thon oder Blei treten, in welchem sich saures Wasser condensirt, das von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Zweckmässig ist es, diese Sammler mit Braunsteinstücken zu füllen, um die letzten Antheile von Salzsäure daraus zu entfernen.

Das Kalkhydrat wird in einer dünnen (nicht über 75 bis 100 mm hohen) Schicht der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Es geschieht dies auf der Sohle grosser Kammern, die entweder aus Bleiplatten, mit Asphalt überzogenen Eisenplatten, oder mit Theer getränkten Sandsteinplatten aufgeführt sind. Fig. 120 zeigt eine solche in Seitenansicht, Fig. 121 in oberer Ansicht. Früher waren die Kammern sehr niedrig,

Fig. 120.

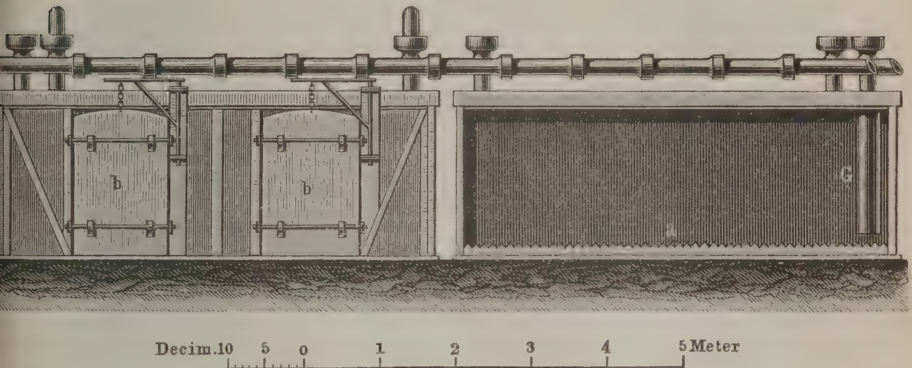
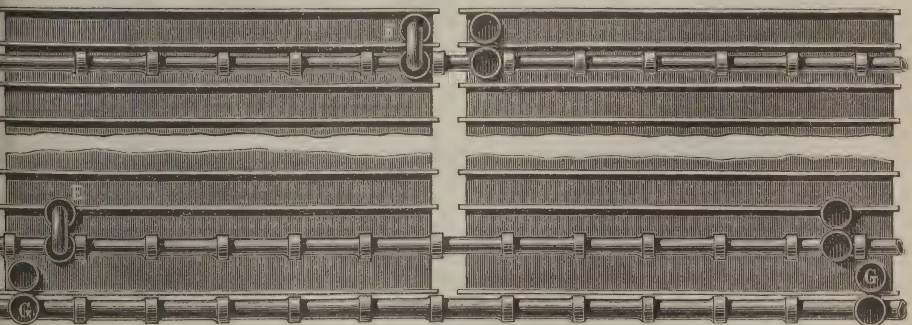


Fig. 121.

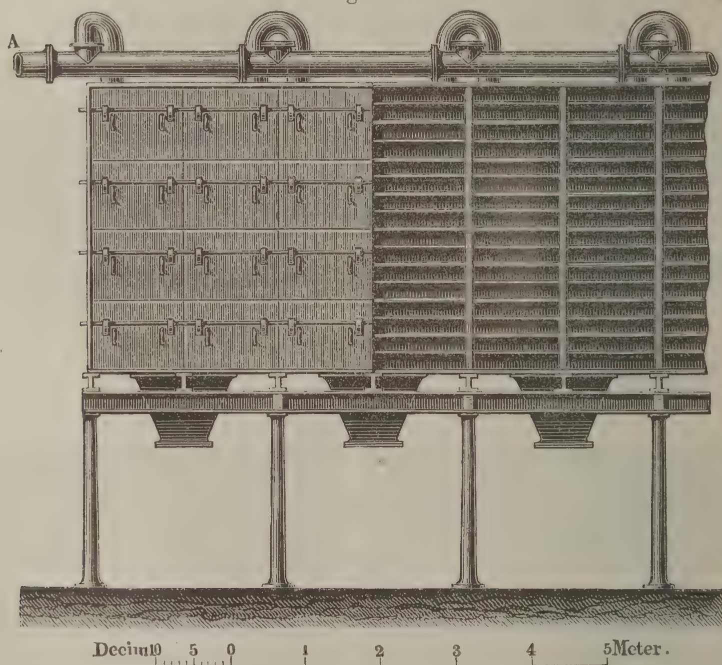


jetzt macht man sie so hoch, dass ein Mann bequem darin gehen kann; gewöhnlich sind sie 18 m lang, 5·5 m weit und 2·1 m hoch. Das Gas tritt bei *E* ein, das nicht absorbirte geht in eine zweite Kammer, ein Ueberschuss und die verdrängte Luft entweicht durch *G*. Nachdem der Kalk in die Kammer gebracht ist, wird er mit einem Rechen in Furchen gezogen

und dann Chlor eingeleitet, bis das über dem Kalke stehende Gas dauernd eine gelbgrüne Farbe angenommen hat, was man durch an beiden Seiten angebrachte Fenster beobachten kann. Dann lässt man 24 Stunden stehen, schaufelt den Kalk um, zerdrückt alle Knollen und leitet wieder Chlor ein, bis die Kammer damit gefüllt ist. Nach 24stündigem Stehen hat man nun in der Regel ein Product von 36 bis 37 Proc. bleichendem Chlor, das in hölzerne Fässer verpackt wird. Ist der Chlorkalk noch zu schwach, so wird das Einleiten von Gas u. s. w. noch einmal wiederholt.

Wird das Chlor nach Deacon's Methode entwickelt, so müssen etwas andere Kammern benutzt werden, da man nach dieser Methode, wie wir 1. Abth., S. 297, gesehen haben, das Chlor stark mit Luft und mit Stickstoff verdünnt erhalten wird. Es befinden sich dann in den Kammern eine Reihe von Hürden, auf denen der Kalk ausgebreitet ist, und zwar so, dass der Chlorstrom nach einander über jede dieser Hürden streift, wie dies die Figuren 122 u. 123 zeigen.

Fig. 122.

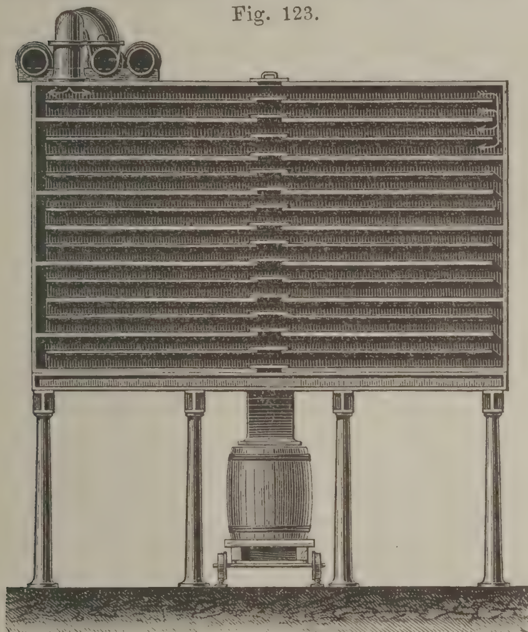


Das Chlor tritt zuerst zu fast fertigem Chlorkalk, dann zu weniger gesättigtem und zuletzt zu reinem Kalk, so dass nur Luft und Stickstoff entweichen. Ist der Chlorkalk in der ersten Kammer fertig, so wird er herausgenommen, die Kammer mit frischem Kalk beschickt und diese dann so eingeschaltet, dass sie die letzte Kammer ist.

Bei der Aufnahme des Chlors durch den Kalk tritt eine erhebliche Wärmeentwickelung ein; man muss deshalb durch Mässigung des Gasstromes oder Zutritt von atmosphärischer Luft Sorge tragen, dass sich die

Temperatur möglichst wenig erhöhe, weil sonst Calciumchlorat gebildet wird. Die kältere Jahreszeit ist deshalb zur Fabrikation von Chlorkalk am geeignetsten. Die Ausbeute an Chlorkalk ist meistens das Einundeinhalbfache des angewandten Kalkhydrats, doch kann man bei sehr guter Arbeit auch 166 Thle. Chlorkalk von 100 Thln. Kalkhydrat erhalten. Die jährliche Production an Chlorkalk ist schon S. 404 u. f. bei Besprechung der Sodaproduction mit angegeben. Auch hier dominirt England und es hat sich dort die Production seit Einführung des Weldon-Processes von 50000 Tonnen auf 100000 Tonnen jährlich gehoben (Lunge).

Fig. 123.



Das Aussehen und das Verhalten des Chlorkalkes ist schon S. 543 beschrieben worden. Bei der Anwendung desselben wird gewöhnlich nur ein wässeriger Auszug benutzt, der, wie wir S. 546 gesehen haben, wesentlich unterchlorigsaures Calcium und Chlorcalcium enthält. Der Auszug reagirt alkalisch und wirkt nicht sogleich farbenzerstörend; die bleichende Wirkung zeigt sich aber sofort auf Zusatz einer Säure. Leitet man z. B. Kohlensäuregas durch den Auszug, so macht dieses aus dem Unterchlorigsäuresalze unterchlorige Säure frei, welche bleichend wirkt. Ein mit Lackmustinctur oder Indigolösung gebläuter Auszug hält sich daher blau, die Entfärbung tritt aber beim Einleiten von Kohlensäuregas ein. Aus gleichem Grunde wird Lackmuspapier, das man in Chlorkalkauszug getaucht hat, beim Liegen an der Luft und besonders beim Anhauchen entfärbt. Stärkere Säuren, wie verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen zunächst ebenfalls nur das unterchlorigsaure Calcium, wenn man sie unter stetem Umrühren dem Auszuge zufügt, unter Vermeidung eines Ueberschusses; wendet man aber mehr dieser Säuren an, so zersetzen sie auch das Chlorcalcium, es tritt Salzsäure auf, welche sich, wie oben angegeben, mit der unterchlorigen Säure zu Wasser und Chlor umsetzt.

Auch manche Salze machen den Chlorkalkauszug bleichend, nämlich die Salze solcher Basen, deren Unterchlorigsäuresalz leicht zersetzbar ist, leicht in unterchlorige Säure und Base zerfällt. Schwefelsaures Magnesium (Bittersalz) zu dem Auszuge gegeben, setzt sich mit dem unterchlorigsauren Calcium um zu schwefelsaurem Calcium (Gyps) und unterchlorigsaurem Magnesium, welches letztere leicht in Magnesia und unterchlorige Säure zer-

fällt. Auf gleiche Weise wirken schwefelsaures Zink und Chlorzink, auch schwefelsaure Thonerde; sie bringen freie unterchlorige Säure in den Auszug.

Von der Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf den Chlorkalk rührt es her, dass derselbe nach unterchloriger Säure riecht. Er wird beim Liegen an der Luft ganz unwirksam, muss deshalb, so wie er aus der Kammer kommt und durch Umschaufeln gleichartig gemacht ist, in Fässer verpackt werden, deren Boden man mit Gypsbrei begiesst. Feuchtigkeit fördert die Zersetzung sehr, das Holz zu den Fässern muss daher stark getrocknet sein und die Aufbewahrung des Präparats muss an einem trocknen Orte geschehen. Manche Fabrikanten mischen dem Präparate, ehe es in die Fässer gefüllt wird, etwas trocknes Kalkhydrat bei, sie behaupten, dass es dadurch haltbarer werde. Helles Tageslicht und besonders directes Sonnenlicht leitet auch Zersetzung ein, und diese einmal begonnen dauert dann im Dunkeln fort. Aber selbst die sorgfältigste Aufbewahrung schützt den Chlorkalk nicht gegen allmälige Zersetzung, er verliert mehr und mehr an bleichender Wirkung (siehe auch unten).

Nach Mitscherlich entwickeln Mangansuperoxyd, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd und Kupferoxyd aus einem Chlorkalkauszuge bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend Sauerstoffgas. Böttger fand später, dass Eisenoxydhydrat, Kupferoxydhydrat, Kobaltoxydulhydrat, Nickeloxydulhydrat bei 60° C. sehr energisch diese Zersetzung der Chlorkalklösung veranlassen und später hat sie auch Fleitmann [1]) zur Darstellung von Sauerstoffgas empfohlen. Es ist dies schon 1. Abth., S. 38 ausführlich besprochen. Ueber das Verhalten des Chlorkalkauszuges beim Erhitzen sind ausführliche Versuche von Shlieper angestellt worden. Sie haben ergeben, dass concentrirte Auszüge beim Erhitzen reichlich Sauerstoffgas liefern, dass nämlich in solchen das unterchlorigsaure Calcium in Sauerstoff und Chlorcalcium zerfällt, dass aber verdünntere Auszüge selbst beim Kochen kein Sauerstoffgas geben, weil sich in ihnen das unterchlorigsaure Calcium in chlorsaures Calcium und Chlorcalcium umsetzt:



$$3\,CaO_2Cl_2 = CaO_6Cl_2 + 2\,CaCl_2.$$

Nach Versuchen von Brunner wird trockner Chlorkalk beim Erwärmen selbst auf 100° nicht sehr erheblich zersetzt; die Zersetzung in Folge der Temperaturerhöhung bei der Bereitung muss also vorzüglich durch das Vorhandensein von Chlor bedingt sein. Beim Glühen findet aber Zersetzung statt; er ist deshalb von Deville und Debray zur Bereitung von Sauerstoffgas empfohlen worden; 1 kg gibt beim Glühen 40 bis 50 Liter Sauerstoffgas (1. Abth., S. 37).

Es ist vorhin gesagt worden, dass der Chlorkalk beim Lagern an seiner Wirksamkeit einbüsse, also allmälig Zersetzung erleide. Worin diese Zersetzung, welche bald langsamer, bald rascher erfolgt, besteht, ist noch nicht genau ermittelt. Man sagt wohl, dass eine Umwandlung des unterchlorigsauren Calciums in chlorsaures Calcium und Chlorcalcium stattfinde. Bisweilen tritt die Zersetzung plötzlich ein und ist von so bedeutender Gasentwickelung begleitet, dass die Behälter, in denen er sich befindet, zertrümmert werden. Hofmann [2]) erzählt einen Fall, wo eine mit einem Glasstöpsel dicht verschlossene Flasche mit Chlorkalk nach neun Jahren

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 64; Böttger, J. pr. Chem. **95**, 309 u. 375. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 292.

plötzlich mit grosser Gewalt zersprengt wurde, und auch in Chlorkalkfabriken ist solche plötzliche Zersetzung mehrfach beobachtet worden [1]). So lange man die Ursache dieser plötzlichen Zersetzung nicht kennt, kann natürlich von einem Gegenmittel gegen dieselbe nicht die Rede sein. Barreswill [2]) hat starkes Zusammenpressen des Chlorkalkes dagegen vorgeschlagen, es hat sich aber ergeben, dass es auch nicht zum Ziele führt (siehe oben).

Der Chlorkalk erleidet, wie schon oben gesagt, die ausgedehnteste Verwendung zum Bleichen der Pflanzenfaser. Je nachdem man die Chlorkalkflüssigkeit, das ist den in Wasser möglichst fein zertheilten Chlorkalk, mit weniger oder mehr Säure versetzt, erfolgt das Bleichen durch unterchlorige Säure oder Chlor (Seite 543). Man darf aber auch im ersteren Falle die Flüssigkeit nicht zu concentrirt anwenden, da eine concentrirte Lösung von unterchloriger Säure die Faser sehr angreift; im letzteren Falle muss man noch vorsichtiger sein. Die Verwendung geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass man die zu bleichenden Stoffe abwechselnd in Chlorkalkflüssigkeit (Chlorkalkbad) und saures Wasser (Säurebad) bringt. Der letzten Behandlung in dem Säurebade muss stets ein alkalisches Bad (Sodabad) und ein Bad von Antichlor (z. B. unterschwefligsaurem Natrium) folgen, um die letzten Spuren von Säure, unterchlorige Säure und Chlor verschwinden zu machen; die Stoffe werden sonst beim Lagern mürbe. Die frühere Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel hatte öfters zur Folge, dass gebleichtes Papier nach einiger Zeit so mürbe wurde, dass es in Stücken zerfiel. Leitet man Kohlensäuregas (durch Verbrennen von Kohle dargestellt) in die Chlorkalkflüssigkeit, so kommt freies Chlor nicht in dieselbe, weil diese Säure in der wässerigen Lösung nur das unterchlorigsaure Calcium, nicht auch das Chlorcalcium zersetzt. Aehnlich wirken Chlorzink, schwefelsaures Zink, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaure Thonerde, die jetzt öfters angewendet werden (siehe oben).

Werden auf türkischroth gefärbte Zeuge mittelst Weinsäurelösung, die durch Gummi verdickt ist, Muster gedruckt, und die Zeuge dann etwa eine Minute lang in Chlorkalkflüssigkeit getaucht, so wird die Farbe an der mit der Säure bedruckten Stelle zerstört, es entstehen weisse Muster auf rothem Grunde.

Wie zum Zerstören von Farbstoffen wird der Chlorkalk auch zum Zerstören von Riechstoffen benutzt, so zum Entfuseln des Spiritus, indem man den verdünnten Spiritus einige Zeit über Chlorkalk lagern lässt, ferner zur Beseitigung des Geruchs bei Sectionen übelriechender Cadaver, indem man diese mit Chlorkalkflüssigkeit besprengt oder wäscht.

Auch als Mittel, das Eintreten von Fäulniss zu verhüten, und zur Zerstörung von Ansteckungsstoffen dient er. Für letzteren Zweck stellt man flache Gefässe mit Chlorkalk in die zu desinficirenden Räume, oder streut man Chlorkalk in diesen aus; die durch die Kohlensäure der Luft entwickelte unterchlorige Säure wirkt dann zerstörend. Giesst man nach und nach Salzsäure oder Schwefelsäure auf den Chlorkalk, so machen diese Chlor frei und die Wirkung wird gefördert und verstärkt. Man berücksichtige, dass Chlorgas die Athmungsorgane heftig afficirt.

In den Laboratorien benutzt man den Chlorkalk als Quelle von unterchloriger Säure und Chlor zu Oxydationen. Eine mit Salzsäure vorsichtig

---

[1]) Kunheim, Dingl. pol. J. **162**, 158. — [2]) Dingl. pol. J. **159**, 237.

versetzte Lösung des Chlorkalkes fällt z. B. aus Bleisalzlösung und Mangansalzlösung Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd.

Eine mit Salpetersäure bis zum Freiwerden der unterchlorigen Säure versetzte Lösung ist ein ausgezeichnetes Fleckwasser, Bleichwasser, nach dessen Verwendung aber stets die Behandlung mit Antichlor und Soda eintreten muss.

Chlorimetrie. — Nach dem Grade der Reinheit des zur Darstellung des Chlorkalkes verwandten Kalkes, dem Betrage des Wassergehalts des daraus bereiteten Hydrats, der grösseren oder geringeren Sorgfalt bei dessen Umwandlung in Chlorkalk, dem Alter des Präparats und der mehr oder weniger sorgfältigen Aufbewahrung desselben, hat das käufliche Präparat einen sehr verschieden grossen Gehalt an bleichender Substanz. Wenn die Natur der letzteren auch noch nicht sicher festgestellt ist, so ist die Wirkung derselben doch stets die, als ob unterchlorigsaures Calcium darin enthalten sei. Das Wirkungsvermögen des Chlorkalkes richtet sich daher nach dem Gehalte an diesem Salz.

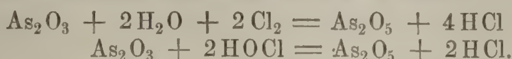
Es ist indess nicht gebräuchlich, die Beschaffenheit des Chlorkalks in Procenten des Gehalts an unterchlorigsaurem Calcium auszudrücken, auch nicht in Procenten des Gehalts an unterchloriger Säure, sondern in Procenten an wirksamem, an bleichendem Chlor. Da nämlich 1 Aeq. Unterchlorigsäureanhydrid eben so stark bleichend oder oxydirend wirkt, wie 2 Aeq. Chlor, so gibt man für 1 Aeq. jenes Säureanhydrids (43·5) 2 Aeq. Chlor (71) an. Man ist dazu um so mehr berechtigt, als der Chlorkalk, wenn er durch einen Ueberschuss einer stärkeren Säure zersetzt wird, für jedes darin enthaltene Aequivalent Chlormonoxyd oder unterchloriger Säure zwei Aequivalente Chlorgas entwickelt, in Folge der Wechselzersetzung der freigemachten unterchlorigen Säure und Salzsäure (1. Abth., S. 353). Die analytischen Methoden zur genauen und bequemen Ermittelung des Gehalts an wirksamem Chlor im Chlorkalke heissen chlorimetrische Methoden; sie bilden den Zweig der analytischen Chemie, welchen man Chlorimetrie oder Chlorometrie nennt, und sind selbstverständlich auch anwendbar für andere Bleichverbindungen und für freies Chlor.

Der Gehalt an bleichendem Chlor im Chlorkalke wird entweder in Procenten angegeben, und dies ist offenbar das Zweckmässigste, oder aber in Gay-Lussac'schen Graden, welche Litern Chlorgas (bei 0^0 C. und 760 mm B.) entsprechen, die aus 1 kg Chlorkalk erhalten werden können, oder die gleichsam in 1 kg Chlorkalk verdichtet sind. Beide Angaben lassen sich leicht auf einander zurückführen; man berücksichtige, dass 1 Liter Chlorgas 3·17344 g, also nahe 3·175 g wiegt. Ein Chlorkalk von 90 Grad, also ein Chlorkalk, der im Kilogramm 90 Liter wirksames Chlor enthält, enthält danach 90 . 3·175 = 286 g Chlor im Kilogramm (1000 g), also 28·6 Proc. Chlor. Ein Chlorkalk von 30 Proc. Gehalt, also von 300 g Gehalt im Kilogramm, ist ein Chlorkalk von $\frac{300}{3{\cdot}175} = 94{\cdot}4$ Graden. Man hat also die Grade mit 0·3175 zu multipliciren, um die Procente zu erfahren, die Procente durch 0·3175 zu dividiren, um die Grade zu erfahren.

Alle chlorimetrischen Methoden — es gibt deren eine grosse Zahl — beruhen auf ein und demselben Principe, nämlich auf der oxydirenden Reaction, welche Chlor und unterchlorige Säure auf oxydirbare Körper bei Gegenwart von Wasser ausüben. Lässt sich das Ende der Reaction

sicher erkennen, also die Menge des Chlorkalkes sicher ersehen, welche zur Oxydation einer gewissen Menge des oxydirbaren Körpers verbraucht wird, oder umgekehrt, die Menge des oxydirbaren Körpers sicher erkennen, welche von einer gewissen Menge Chlorkalk oxydirt wird, so hat man die Daten zur Berechnung des Gehalts des Chlorkalkes an wirksamem Chlor.

Sehr geeignet als oxydirbarer Körper ist die arsenige Säure; sie wird durch Chlor oder unterchlorige Säure und Wasser in Arsensäure verwandelt und es bedarf dazu 1 Aeq. arseniger Säure (99), 2 Aeq. Chlor (71) oder 1 Aeq. unterchloriger Säure (gleich 2 Aeq. Chlor):



$$As_2O_3 + 2H_2O + 2Cl_2 = As_2O_5 + 4HCl$$
$$As_2O_3 + 2HOCl = As_2O_5 + 2HCl.$$

Aus der Menge Chlorkalk, welche zur Umwandlung einer gewissen Menge arseniger Säure erforderlich ist, kann man also den Gehalt des Chlorkalkes an Chlor berechnen. Es war Gay-Lussac, welcher die arsenige Säure zuerst anwandte, und zwar in saurer Lösung. Als Mittel, das Ende der Reaction zu erkennen, als Indicator, diente ihm Indigolösung, Lösung von Indigo in Schwefelsäure. Eine abgemessene Menge einer Lösung der arsenigen Säure in salzsäurehaltigem Wasser, und zwar, natürlich, einer Lösung von bestimmtem Gehalte, wurde durch einige Tropfen Indigolösung blau gefärbt. Zu dieser Flüssigkeit wurde aus einer Maassröhre Chlorkalkmilch, die aus einer gewogenen Menge Chlorkalk erhalten war (Chlorkalk mit Wasser sorgfältig verrieben), nach und nach zugegeben bis zur Entfärbung. Die Entfärbung zeigt das Ende der Reaction an, oder vielmehr einen kleinen Ueberschuss an Chlorkalk, da sie nicht eher eintritt, als bis die arsenige Säure in Arsensäure umgewandelt ist. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Methode, je nach dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeiten und dem Gehalte der Arsenlösung an Salzsäure, abweichende Resultate gibt und auch sonst nicht eben sicher ist.

Penot zuerst wandte eine alkalische Lösung der arsenigen Säure an und benutzte als Indicator Papier, das mit Jodkaliumkleister getränkt ist. Sein Verfahren wurde dann von Mohr etwas modificirt, und Mohr empfiehlt auch, mit Recht, solche Gewichtsmengen der Substanzen zu nehmen, dass der Gehalt des Chlorkalkes an Chlor unmittelbar in Procenten ersehen wird, während Penot Gewichtsmengen nahm, aus denen sich der Gehalt in Gay-Lussac'schen Graden ergab.

Man bereitet zunächst eine Lösung, welche im Liter $^1/_{20}$ Aeq. arsenigsaures Natrium enthält, da 1 Aeq. arsenige Säure 2 Aeq. Chlor entspricht. Man wägt dazu 4·95 g ($^1/_{20}$ Aeq.) gepulverte arsenige Säure ab, schüttet das Pulver in eine Literflasche, gibt 20 bis 25 g reines, krystallisirtes kohlensaures Natrium hinzu, befördert, nach Zusatz einer genügenden Menge Wassers, das Gelöstwerden der Säure durch Erhitzen und verdünnt die Lösung, nachdem sie erkaltet ist, bis zur Marke. Die arsenige Säure muss begreiflich rein sein, man nehme nicht das käufliche Pulver, sondern bereite das Pulver aus reinen Stücken der Säure, die man auch zweckmässiger vorher umsublimirt hat. Macht man die Lösung nicht in der Literflasche, sondern in einer Kochflasche, so giesst und spült man sie nachträglich in die Literflasche.

Man verreibt nun ferner 7·1 g des zu prüfenden Chlorkalkes in einer Reibschale mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und spült diese

nach und nach in eine Literflasche, welche man schliesslich bis zur Marke mit Wasser füllt. Oder man nimmt 3·55 g Chlorkalk und eine 500 ccm ($^1/_2$ Liter) Flasche. Der Chlorkalk muss in dieser Milch äusserst fein zertheilt sein; er wird es, wenn man bei dem Verreiben mit Wasser die Flüssigkeit nach und nach in die Flasche abschlämmt. Man erreicht den Zweck auch auf die Weise, dass man den Chlorkalk mit böhmischen Granaten (Pyropen) und etwas Wasser in eine starke Flasche gibt, diese tüchtig schüttelt, verdünnt, abgiesst, wieder schüttelt u. s. f.

Von der verdünnten, durch Schütteln gleichmässig gemachten Chlorkalkmilch werden für die Prüfung 50 ccm in ein Becherglas pipettirt. Sie enthalten 0·355 g Chlorkalk, entsprechend dem Gewichte von $^1/_{100}$ Aeq. Chlor. Nun lässt man aus einer Bürette von der Arsenlösung so lange zu der Kalkmilch fliessen, bis ein Tröpfchen der trüben Flüssigkeit, das mit dem zum Umrühren benutzten, dünnen Glasstabe auf Jodkaliumkleister-Papier [1]) gebracht wird, auf diesem nicht mehr einen blauen Flecken hervorruft. Man betupft also während des Versuchs das fragliche Papier mit dem Glasstabe, jedesmal nachdem man von der Arsenlösung in die Chlorkalkflüssigkeit hat fliessen oder tröpfeln lassen und nachdem man gut umgerührt hat. Man lasse sich nicht dadurch irre führen, dass anfangs die Bläuung nach dem Betupfen wieder verschwindet; es rührt dies von dem noch vorhandenen grossen Ueberschusse an unterchlorigsaurem Calcium her. So viel Cubikcentimeter der arsenigen Säure zur Erreichung dieses Punktes, zum Aufhören der Bläuung, verbraucht werden, so viel Procente bleichendes Chlor enthält der Chlorkalk; man hat also nur die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Arsenlösung an der Bürette abzulesen. Angenommen, es seien von der Arsenlösung 23·4 ccm verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk 23·4 Proc. bleichendes Chlor.

Die Wirkung der Chlorkalkflüssigkeit auf den Indicator, das jodirte Papier, ist leicht verständlich. Die unterchlorige Säure des unterchlorigsauren Calciums der Chlorkalkflüssigkeit macht aus dem Jodkalium Jod frei und dieses bläut den Stärkekleister. Sobald daher die unterchlorige Säure der Chlorkalkflüssigkeit durch die arsenige Säure zersetzt ist, hört die Wirkung, die Bläuung auf. Der Geübte wird mit dem Versuche rasch fertig, er erkennt schon an der Stärke der Bläuung, wie weit die Zersetzung vorgeschritten ist. Wird die Bläuung heller, so ist man dem Ende der Zersetzung ganz nahe, darf man die Arsenlösung nur noch tropfenweise einfallen lassen. Man mache stets einen zweiten Versuch mit 50 ccm der Chlorkalkflüssigkeit; er gibt ein ganz genaues Resultat, da man gleich anfangs auf einmal die zu dem ersten Versuche verbrauchte Anzahl der Cubikcentimeter der Arsenlösung, weniger 1 ccm oder 2 ccm einfliessen lassen kann und dann den Versuch tröpfelnd beendet. Man hat dann keinen nennenswerthen Verlust durch das Betupfen. Es versteht sich von selbst, dass man auch bei dem ersten Versuche gleich soviel Arsenlösung auf einmal einfliessen lässt, als dem muthmaasslichen Gehalte des Chlorkalkes annähernd entspricht.

---

[1]) Mohr empfiehlt zur Darstellung des Papiers, Stärkemehl mit Wasser zu einem dünnen Kleister zu kochen, das Klare nach dem Absetzen abzugiessen, bis zur Sättigung Kochsalz darin zu lösen, einige Tropfen Jodkaliumlösung zuzusetzen und damit weisses Fliesspapier zu tränken. Es wird am zweckmässigsten frisch bereitet, feucht, angewandt.

Mohr empfiehlt, um das häufige Betupfen gegen das Ende der Reaction zu vermeiden, die Arsenlösung im Ueberschusse zuzusetzen, das heisst, mehr davon zuzusetzen, als erforderlich ist, um die Bläuung eben aufhören zu machen, der Flüssigkeit dann einige Tropfen Kleisterlösung zuzugeben und nun den Ueberschuss der Arsenlösung durch Zehntel-Jodlösung zurückzutitriren. Das Ende der Reaction gibt sich hier durch eintretende Bläuung der Chlorkalkflüssigkeit zu erkennen. Soviel Cubikcentimeter der Jodlösung zum Zurücktitriren erforderlich waren, soviel Cubikcentimeter der Arsenlösung werden abgerechnet. Angenommen, man habe 30 ccm der Arsenlösung verbraucht und 2 ccm der Jodlösung zum Zurücktitriren, so ist der Gehalt des Chlorkalkes 30 — 2 also 28 Proc.

Die Jodlösung wird durch Auflösen von 12·7 g reinen raffinirten Jods und 18 g Jodkalium zu 1 Liter Lösung dargestellt. Mittelst derselben kann man auch prüfen, ob die Arsenlösung den richtigen Titre hat. Man pipettirt 10 oder 20 ccm der Arsenlösung in ein Becherglas, fügt einige Tropfen Kleisterlösung hinzu und lässt von der Jodlösung einfliessen und eintröpfeln, bis Bläuung eintritt. Es müssen dazu resp. 10 oder 20 ccm Jodlösung erforderlich sein. Die Lösung der arsenigen Säuren muss also durch ein genau gleiches Volumen der Jodlösung in eine Lösung von Arsensäure verwandelt werden. Gibt der Versuch nicht dies Resultat, so muss man die Arsenlösung danach corrigiren. Vorausgesetzt wird begreiflich, dass die Jodlösung genau angefertigt sei. Ich will noch bemerken, dass man sich für die Jodlösung zweckmässiger einer Ausgussbürette oder Blasebürette bedient, weil diese Lösung das vulcanisirte Kautschuk angreift. Für die gewöhnlichen Prüfungen des Chlorkalkes ist die Anwendung der Jodlösung entbehrlich, man erreicht mit dem Betupfen das Ziel hinreichend nahe (vergl. 1. Abth., S. 446 u. ff.).

Auf welche Weise die Procente des Chlorkalkes an bleichendem Chlor in Gay-Lussac's Grade umgerechnet werden, ist oben gesagt worden. Will man bei der Prüfung des Chlorkalkes unmittelbar seinen Gehalt in Graden erfahren, so bereitet man die chlorimetrische Flüssigkeit durch Auflösen von 4·436 g arseniger Säure und der oben, Seite 555, angegebenen Menge kohlensauren Natriums (Fresenius lässt 13 g krystallisirtes Salz nehmen) zu 1 Liter Lösung. Jedes Cubikcentimeter der Lösung enthält dann soviel arsenige Säure, als durch 1 ccm Chlorgas in Arsensäure umgewandelt wird. Vom Chlorkalk werden 0·5 g genommen; man verreibt nämlich 10 g des Chlorkalkes mit Wasser, verdünnt die milchige Flüssigkeit zu 1 Liter und pipettirt 50 ccm derselben zu dem Versuche in das Becherglas. Jedes halbe Cubikcentimeter der verbrauchten Arsenlösung zeigt dann einen chlorimetrischen Grad an. Würden also z. B. 40 ccm der Arsenlösung verbraucht, so ist der Chlorkalk 80 grädig.

Der arsenigen Säure als chlorimetrischer Substanz kann man den Vorwurf machen, dass sie eine äusserst giftige Substanz ist, dass man also sehr vorsichtig bei deren Gebrauche sein muss. Von den zahlreichen anderen Substanzen, die man aus diesem Grunde für die arsenige Säure empfohlen hat, dürfte das von Wagner vorgeschlagene, schon immer zur Bestimmung des freien Chlors benutzte Jodkalium besondere Beachtung verdienen. Chlor macht bekanntlich aus Jodkalium Jod frei, und dessen

Menge lässt sich sehr genau durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ermitteln. Nach Wagner operirt man auf folgende Weise.

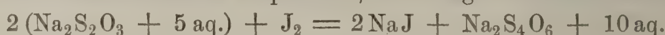
Die Chlorkalkflüssigkeit wird durch Verreiben von 10 g des zu prüfenden Chlorkalkes mit Wasser und Verdünnen auf 1 Liter dargestellt.

Die Jodkaliumlösung wird durch Lösen von 10 g Jodkalium zu 100 ccm Lösung bereitet.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natriums wird durch Lösen von 24·8 g ($^2/_{10}$ Aeq.) des krystallisirten Salzes in Wasser zu 1 Liter erhalten. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0·0127 g Jod ($^1/_{10000}$ Aeq.) = 0·00355 Chlor.

100 ccm der milchigen Chlorkalkflüssigkeit (= 1 g Chlorkalk) werden mit 25 ccm der Jodkaliumlösung vermischt und der gemischten Lösung wird unter Umrühren verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugegeben. Es entsteht eine klare dunkelbraune Lösung von Jod in Jodkalium, indem das aus dem Chlorkalke durch die Salzsäure frei gemachte Chlor aus dem Jodkalium Jod abscheidet, das von dem überschüssigen Jodkalium in Lösung erhalten wird. Die braune Flüssigkeit titrirt man nun mit der Lösung des unterschwefligsauren Natriums, bis sie farblos geworden, das heisst, man lässt von dieser so lange einfliessen, bis die Färbung verschwunden ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung, multiplicirt mit 0·355, ergibt den Gehalt des Chlorkalkes an Chlor in Procenten. Angenommen, es seien 47·8 ccm der Lösung verbraucht worden, so ist der Gehalt 47·8 . 0·355 = 16·97 Proc. Nimmt man nur 50 ccm der Chlorkalkflüssigkeit zur Prüfung, so muss man die Grade der verbrauchten Lösung des unterschwefligsauren Natriums verdoppeln und dann erst mit 0·355 multipliciren.

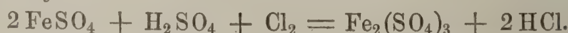
Die Wechselwirkung zwischen Jod und unterschwefligsaurem Natrium ist bei der Tetrathionsäure besprochen; sie erfolgt nach der Gleichung:



$$2\,(Na_2S_2O_3 + 5\,aq.) + J_2 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6 + 10\,aq.$$

Ein Vorzug dieser chlorimetrischen Methode ist es, dass nach Ausführung derselben das Jod wieder in unveränderter Menge als Jodalkalimetall (Jodkalium oder Jodnatrium) sich in der Flüssigkeit befindet, diese wieder als Jodkaliumlösung zu einem neuen Versuche benutzt werden kann [1]).

Für Solche, welche Apparate zur Maassanalyse nicht besitzen oder welche nur dann und wann einmal Chlorkalk zu prüfen haben, ist das folgende von Graham vorgeschlagene, von Otto modificirte, chlorimetrische Verfahren zu empfehlen. Als chlorimetrische (oxydirbare) Substanz wird bei demselben krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) angewandt. Das bleichende, wirksame Chlor des Chlorkalkes verwandelt nämlich das schwefelsaure Eisenoxydul, in saurer Lösung, in schwefelsaures Eisenoxyd:



$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + Cl_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,HCl.$$

Der Eisenvitriol ist $FeSO_4 + 7\,H_2O$ zusammengesetzt, sein Aequivalent also 139, und es werden, wie man sieht, 2 Aeq. desselben (oder 1 Mol. = 278) durch 1 Aeq. Chlor (35·5) oxydirt. Hieraus berechnet sich, dass 0·5 g Chlor im Stande sind, 3·9 g Eisenvitriol zu Oxydsalz zu oxydiren. Das Ende der Oxydation lässt sich nun leicht erkennen und aus der Menge des Chlorkalkes, welche zur Oxydation einer bestimmten Menge

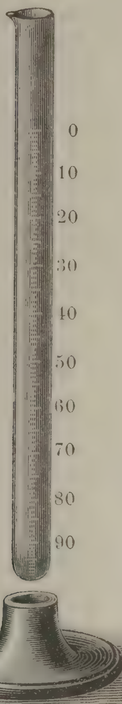
---

1) Wagner's Jahresbericht 1859, 162; 1864, 182.

des Eisenvitriols erforderlich ist, lässt sich die Menge des Chlors berechnen. Es wird auf folgende Weise operirt:

Man löst 3·9 g Eisenvitriol [1]) in einem Becherglase in ungefähr 60 g Wasser und säuert die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure oder besser noch durch Salzsäure an.

Fig. 124.



Man verreibt 5 g des zu prüfenden Chlorkalkes in einer Porcellanreibschale mit Wasser zu einem höchst zarten Breie, verdünnt denselben in der Reibschale zu einer milchigen Flüssigkeit und spült diese nach und nach in eine hunderttheilige Maassröhre, wie sie Fig. 124 zeigt. Nachdem das bis 0 Fehlende durch Wasser ergänzt ist, mischt man durch wiederholtes Umkehren der Röhre, wobei man die Mündung mit dem weichen Muskel des Daumens (der Maus) verschliesst.

Von dieser Chlorkalkflüssigkeit giesst man nun zu der Eisenvitriollösung in kleinen Antheilen, unter tüchtigem Umrühren, bis diese vollständig in eine Eisenoxydsalzlösung verwandelt ist, und notirt die verbrauchten Grade.

Die Umwandlung des Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz wird mit Hülfe von rothem Blutlaugensalz (Ferricyankalium, Kaliumeisencyanid) erkannt. Man löst ein Körnchen dieses Salzes in ein wenig Wasser und besprengt einen Porzellanteller mit kleinen Tropfen dieser Lösung [2]). — Nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung und Umrühren mit dem Glasstabe, welchen man sehr dünn nimmt, taucht man diesen in einen der Tropfen auf dem Teller. So lange ein blauer Niederschlag (Berlinerblau,

---

[1]) Den Eisenvitriol zu dem chlorimetrischen Versuche bereitet man sich am besten auf folgende Weise. Man löst rostfreie eiserne Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen und unter Zugabe eines Körnchens Schwefeleisens, filtrirt die noch etwas warme Lösung ab und versetzt dieselbe, so wie sie abläuft, mit Weingeist, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieser Niederschlag ist der Eisenvitriol; man sammelt ihn auf einem Filter, süsst ihn mit Weingeist sorgfältig aus und breitet ihn dann zum Abtrocknen an der Luft auf Fliesspapier aus. Wenn derselbe nicht mehr nach Weingeist riecht, bringt man ihn in gut zu verschliessende Gefässe. Er muss ein trocknes, krystallinisches Pulver von bläulich weisser Farbe darstellen. Er hält sich, wenn er diese Beschaffenheit zeigt, nicht allein in verschlossenen Gefässen, sondern auch der Luft ausgesetzt, wenn diese nicht zu feucht ist, unverändert (siehe schwefelsaures Eisenoxydul). Man kann auch gut krystallisirten, oxydfreien und ausserdem reinen Eisenvitriol nehmen, ihn zu Pulver zerreiben, das Pulver zwischen Fliesspapier kräftig pressen und dann in wohl zu verschliessende Gläser bringen.

[2]) Man darf die Lösung des Salzes nicht vorräthig halten, es bildet sich in ihr wieder gelbes Blutlaugensalz, wodurch sie für unsern Zweck ganz unbrauchbar wird.

Eisencyanidcyanür) in dem Tropfen hervorgebracht wird, muss noch Chlorkalkflüssigkeit zugegeben werden; sobald aber anstatt des blauen Niederschlages eine braune Färbung oder Fällung sich zu zeigen anfängt, ist die hinreichende Menge von Chlorkalkflüssigkeit zugesetzt, d. h. ist das Eisenoxydulsalz vollständig in Eisenoxydsalz übergeführt. Die Lösung des rothen Blutlaugensalzes gibt nämlich nur mit Eisenoxydulsalzen Berlinerblau, nicht mit Eisenoxydsalzen. Es leuchtet ein, dass die Oxydation von einer um so geringeren Anzahl von Graden der Chlorkalkflüssigkeit bewirkt wird, je reicher an bleichendem Chlor der Chlorkalk ist.

Nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, besonders wenn die Eisenvitriollösung stark angesäuert wurde. Wenn dieser Geruch nach dem Umrühren schnell wieder verschwindet[1]), braucht man mit dem ferneren Zugiessen nicht sehr ängstlich zu sein, man hat dann selbst noch nicht einmal nöthig, die angegebene Prüfung zu machen; sobald aber der Chlorgeruch langsam verschwindet, muss man vorsichtiger sein und darf man die Prüfung nicht unterlassen. Nur der Geübte kann mit Sicherheit den Geruch allein als Anhaltspunkt benutzen. Bleibt nach dem letzten Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung nach starkem Umrühren noch ein schwacher Chlorgeruch, so ist die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd vollständig erfolgt, so hat man also die erforderliche Menge von Chlorkalkflüssigkeit verbraucht. Sollte sich während des Versuchs aus der Eisensalzlösung Eisenoxyd ausscheiden, so fehlt es an Säure, so muss man noch etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzen.

Den Chlorgehalt des Chlorkalkes findet man nach beendetem Versuche durch eine einfache Rechnung. Man hat nämlich anzusetzen: die verbrauchten Grade (G) der Chlorkalklösung zeigen 0·5 g Chlor an, wie viel zeigen 100 Grade (die ganze in der Maassröhre befindliche Menge) derselben an ($G : 0{\cdot}5 = 100 : x$) und man erfährt so die Gramme Chlor, welche in 5 g, nämlich der zum Versuche angewandten, in der Maassröhre befindlichen Menge Chlorkalk enthalten sind. Multiplicirt man die Zahl mit 2, so erhält man den Gehalt in 10 g und durch Verrückung des Decimalkommas um eine Stelle nach links, den Procentgehalt.

Sind z. B. zur Oxydation der 3·9 g Eisenvitriol 36 Grade Chlorkalkflüssigkeit verbraucht worden, so hat man $36 : 0{\cdot}5 = 100 : x$; $x = 1{\cdot}389$. Es sind also in 5 g Chlorkalk 1·389 g Chlor enthalten, in 10 g daher $1{\cdot}389 \,.\, 2 = 2{\cdot}778$ g; der Chlorkalk enthält 27·78 Proc. bleichendes Chlor.

Die Rechnung kann noch vereinfacht werden: man hat nämlich, um den Procentgehalt des Chlorkalkes an Chlor zu erfahren, nur die Zahl 1000 durch die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit zu dividiren; in unserem Falle hat man also: $\frac{1000}{36} = 27{\cdot}78$.

Durch die nachstehende Tabelle wird die Rechnung ganz beseitigt, sie zeigt unmittelbar den Gehalt des Chlorkalkes an bleichendem Chlor für die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit.

---

[1]) Man muss aber, ehe man das Becherglas unter die Nase bringt, die Luft über der Flüssigkeit wegblasen.

Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit	Procente an bleichendem Chlor	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit	Procente an bleichendem Chlor	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit	Procente an bleichendem Chlor
33	30·3	53	18·8	73	13·7
34	29·4	54	18·5	74	13·5
35	28·6	55	18·2	75	13·3
36	27·8	56	17·8	76	13·1
37	27·0	57	17·5	77	13·0
38	26·3	58	17·2	78	12·8
39	25·6	59	17·0	79	12·7
40	25·0	60	16·7	80	12·5
41	24·4	61	16·4	81	12·3
42	23·8	62	16·1	82	12·2
43	23·3	63	15·9	83	12·0
44	22·7	64	15·6	84	11·9
45	22·2	65	15·4	85	11·7
46	21·7	66	15·1	86	11·6
47	21·3	67	14·9	87	11·5
48	20·8	68	14·7	88	11·3
49	20·4	69	14·5	89	11·2
50	20·0	70	14·3	90	11·1
51	19·6	71	14·1	95	10·5
52	19·2	72	13·9	100	10·0

Bei sehr gutem Chlorkalke kann man die Menge des Eisenvitriols verdoppeln, um eine grössere Anzahl von Graden der Chlorkalkflüssigkeit zu verbrauchen, wodurch der unvermeidliche Versuchsfehler kleiner wird. Man muss dann aber bei der Rechnung für die Zahl 1000 die Zahl 2000 setzen, oder man muss die aus der Tabelle gefundenen Procente verdoppeln. Von Chlorkalk, welcher weniger als 10 Procent Chlor enthält, muss man 10 g zum Versuche anwenden, und die aus der Tabelle gefundenen Procente halbiren; hat man z. B. bei Anwendung von 10 g Chlorkalk 83 Grade der Chlorkalkflüssigkeit verbraucht, so enthält der Chlorkalk $\frac{12}{2} = 6$ Proc. bleichendes Chlor.

Anstatt des Eisenvitriols kann, nach Otto, auch das schwefelsaure Eisenoxydulammonium, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6aq.$, angewandt werden (Aeq. 196), ein Salz, das sehr gut krystallisirt, leicht oxydfrei zu erhalten ist und sich bei sorgfältiger Aufbewahrung unverändert hält. Nach Bilz[1]) dagegen ist es nicht geeignet, da das Chlor zum Theil auf das Ammoniak wirkt.

[1]) Wagn. Jahresber. 1871, 255; 1879, 361.

Das Graham-Otto'sche chlorimetrische Verfahren gibt Resultate, welche für die Praxis völlig ausreichend genau sind, und die durch dasselbe erhaltenen Resultate sind selbst genauer, als die durch maassanalitische Methoden erhaltenen, wenn die Flüssigkeiten für die Maassanalyse nicht mit aller Sorgfalt angefertigt wurden. Die grössere Einfachheit bedingt dann die grössere Genauigkeit. Dass es mit einer Fehlerquelle behaftet ist, ergibt sich schon aus der Beschreibung des Verfahrens; es wurde nämlich gesagt, dass sich nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung der Geruch nach Chlor zeige, es muss also ein wenn auch kleiner Verlust an Chlor stattfinden. Unerlässlich für den guten Erfolg ist, dass das als Indicator dienende rothe Blutlaugensalz vollkommen frei sei von gelbem Blutlaugensalze, dass seine Lösung durch Eisenoxydsalzlösung nicht blau gefällt oder gefärbt werde; der Zeitpunkt der vollständigen Oxydation des Eisenoxydulsalzes ist sonst nicht mit Sicherheit zu erkennen. Auch ist es rathsam, die Chlorkalkflüssigkeit in der Maassröhre während des Versuches einige Male zu mischen, den Bodensatz aufzurühren, da auch dieser bleichende Chlorverbindung enthält. Aus diesem Grunde darf auch für kein anderes chlorimetrisches Verfahren die klare Chlorkalklösung genommen werden.

In ganz ähnlicher Weise wie der Eisenvitriol, das krystallisirte schwefelsaure Eisenoxydul, oder das schwefelsaure Eisenoxydulammonium, lässt sich auch gelbes Blutlaugensalz als chlorimetrische Substanz verwenden. 2 Aeq. gelbes Blutlaugensalz (423 Gewichtstheile) werden durch 1 Aeq. Chlor (35·5 Gewichtstheile) in rothes Blutlaugensalz umgewandelt und da die Lösung des ersteren mit Eisenchloridlösung einen Niederschlag von Berlinerblau gibt, die Lösung des letzteren nicht, so ist die vollständige Umwandlung durch Eisenchloridlösung leicht zu erkennen. Das Verhältniss 35·5 : 423 ist auch das Verhältniss 0·5 : 5·95. Man löst also 5·95 g gelbes Blutlaugensalz in einem Becherglase in Wasser, verreibt 5 g Chlorkalk mit Wasser zu einer Milch, verdünnt diese in der Maassröhre zu 100 Graden und gibt davon zu der Lösung des gelben Blutlaugensalzes, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in einem Tropfen saurer Eisenchloridlösung nicht mehr einen Niederschlag von Berlinerblau hervorbringt. Die mit Salzsäure angesäuerte Eisenlösung befindet sich ebenfalls in Tropfen auf einem Porzellanteller. Dividirt man mit den zur Umwandlung verbrauchten Graden der Chlorkalkflüssigkeit in 1000, so erfährt man den Gehalt des Chlorkalks an bleichendem Chlor. Gegen den Gebrauch des gelben Blutlaugensalzes ist einzuwenden, dass das käufliche Salz oft sehr bedeutende Mengen von schwefelsaurem Kalium enthält, jedenfalls muss man sich also von der Reinheit der Salze überzeugen. Die Eisenchloridlösung muss durchaus frei sein von Eisenchlorür.

Das Graham-Otto'sche chlorimetrische Verfahren kann leicht so abgeändert werden, dass es zu einem maassanalytischen Verfahren wird. Man rührt 1 g Chlorkalk in etwa 100 ccm Wasser, oder pipettirt von einer, aus 10 g Chlorkalk bereiteten, bis zu 1 Liter verdünnten Chlorkalkflüssigkeit 100 ccm ab (auch gleich 1 g Chlorkalk), schüttet auf einmal eine gewogene Menge Eisenvitriol hinzu, von der man weiss, dass sie durch das wirksame Chlor des Chlorkalks nicht vollständig in Oxydsalz umgewandelt werden kann, also für starke Chlorkalke etwa 3 g, säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure an, verdünnt sie noch mit Wasser und er-

mittelt nun die Menge des unverändert gebliebenen Oxydulsalzes durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kalium oder von zweifach chromsaurem Kalium, wodurch man begreiflich erfährt, wie viel Oxydulsalz in Oxydsalz umgewandelt worden ist. Die Menge des wirksamen Chlors in dem Chlorkalke ergibt sich aus dem Ansatze: 278 Eisenvitriol zeigen 35·5 Chlor an, wie viel Chlor wird durch die in Oxydsalz verwandelte Menge von Eisenvitriol angezeigt? Das Verfahren ist dann, wie man sieht, wesentlich ein volumetrisches Verfahren der Bestimmung des Eisens (siehe bei Eisen).

Ein Beispiel mag das Verfahren noch mehr erläutern. 1 g Eisenvitriol, in Wasser gelöst, bedurfte 22·4 ccm der Lösung von übermangansaurem Kalium zur vollständigen Oxydation, d. h. zum Eintreten der rothen Färbung. So wurde also der Titre der Lösung des übermangansauren Kaliums bestimmt. Es wurde nun 1 g des zu prüfenden Chlorkalks in Wasser gerührt, zu der milchigen Flüssigkeit wurden 3 g Eisenvitriol gegeben, dieselbe mit Wasser stark verdünnt und dann mit Salzsäure angesäuert. Die Flüssigkeit bedurfte nun 39·8 ccm der Lösung des übermangansauren Kaliums zur vollständigen Umwandlung des unverändert gebliebenen Oxydulsalzes in Oxydsalz. Die 3 g Eisenvitriol würden $22{\cdot}4 \cdot 3 = 67{\cdot}2$ ccm der Lösung erfordert haben, der Chlorkalk hatte also so viel Eisenvitriol in Oxydsalz umgewandelt, als $67{\cdot}2 - 39{\cdot}8 = 27{\cdot}4$ ccm der Lösung erfordert hätten. Diese Menge beträgt nach dem Titrirungsversuche: 1·223 g ($22{\cdot}4 : 1 = 27{\cdot}4 : 1{\cdot}223$). 1·223 g Eisenvitriol brauchen 0·157 g Chlor zur Oxydation ($278 : 35{\cdot}5 = 1{\cdot}223 : 0{\cdot}157$); es war also in 1 g Chlorkalk (der zur Untersuchung angewandten Menge) 0·157 g wirksames Chlor enthalten, in 100 g 15·7 g Chlor. Der Gehalt an bleichendem Chlor betrug also 15·7 Proc.

Chlorsaures Calcium. — Neutralisirt man wässerige Chlorsäure mit kohlensaurem Calcium und lässt die entstandene Lösung über Schwefelsäure bis zur Syrupsconsistenz verdampfen, so schiessen wohlausgebildete, schiefe, rhombische Säulen mit schiefer Endfläche an (2- und 1gliedrige), welche nach der Formel $Ca(ClO_3)_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind. Sie zerfliessen an der Luft sehr schnell und lösen sich leicht in Alkohol, dessen Flamme sie schön roth färben. Rasch erhitzt schmelzen sie bei 100° C. in dem Krystallwasser, langsam erhitzt entlassen sie das Wasser, ohne zu schmelzen; in höherer Temperatur gibt dann das wasserfreie Salz Sauerstoff und eine Spur Chlorgas aus, mit Zurücklassung von alkalisch reagirendem Chlorcalcium (Wächter[1]).

Leitet man in heissen Kalkbrei Chlorgas, so entstehen chlorsaures Calcium und Chlorcalcium, die sich nicht von einander trennen lassen. Diese Flüssigkeit dient zur Bereitung von chlorsaurem Kalium; mit Chlorkalium versetzt liefert sie nämlich letzteres Salz (Seite 106). Kocht man Chlorkalk mit vielem Wasser, so bildet sich aus dem unterchlorigsauren Calcium chlorsaures Calcium (siehe Chlorkalk).

Ueberchlorsaures Calcium, $Ca(ClO_4)_2$. — Wird wässerige Ueberchlorsäure mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und die entstandene Lösung verdampft, so bleibt das Salz als weisse, höchst zerfliessliche Salz-

[1]) J. pr. Chem. 30, 324.

masse zurück. Es ist in Weingeist löslich und färbt dessen Flamme röthlich.

Unterbromigsaures Calcium. — Setzt man zu Kalkmilch die entsprechende Menge Brom, so hinterbleibt beim Verdunsten im Vacuum neben Kali eine hellzinnoberrothe, geruchlose Masse, die wahrscheinlich aus unterbromigsaurem Calcium und Mehrfach-Bromcalcium besteht (Berzelius).

Bromsaures Calcium, $Ca(BrO_3)_2$. — Das Salz ist durch Neutralisiren von Bromsäurelösung mit Kalk oder kohlensaurem Calcium zu erhalten. Aus der Lösung schiessen beim Verdampfen nach Löwig grosse, wasserhaltige Tafeln, nach Rammelsberg kleine, scharf zugespitzte Säulen an, welche 1 Mol. H_2O enthalten. Die Krystalle sind nach Marignac monoklin und haben nach Topsoë ein specifisches Gewicht von 3·329.

Unterjodigsaures Calcium. — Das Verhalten von Kalkmilch zu Jod ist in neuerer Zeit von Lunge und Schoch[1]) untersucht. Bringt man nach ihnen Jod mit Kalkhydrat und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so erhält man eine beträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden, bleichenden Verbindung, welche ihrer völligen Analogie mit Chlorkalk und den analytischen Resultaten zufolge als „Jodkalk" angesehen werden muss und welcher die Formel $CaOJ_2$ oder $Ca(OJ)_2 + CaJ_2$ zukommt. Dieselbe ist relativ beständig, verändert sich bei Lichtabschluss nur langsam, schneller im Sonnenlichte und beim Erhitzen, wird aber doch durch vielstündiges Kochen nur zur Hälfte zerstört.

Jodsaures Calcium, $Ca(JO_3)_2$. — Gibt man zur Lösung eines Calciumsalzes eine Lösung von Jodsäure oder jodsaurem Alkali, so scheiden sich nach einiger Zeit glänzende Krystalle von der Zusammensetzung $Ca(JO_3)_2 + 6H_2O$ aus. Sie gehören dem rhombischen Systeme an, verwittern langsam an trockner Luft und sind in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich. Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser von 18^0 0·22 Thle., 110 Thle. siedendes Wasser 0·986 Thle., nach Rammelsberg 100 Thle. Wasser von 15^0 0·395 Thle., von 100^0 1·33 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol ist es unlöslich. Nach Ditte[2]) erhält man aus einer siedend bereiteten Mischung von jodsaurem Alkali mit überschüssigem salpetersaurem Calcium beim Erkalten durchsichtige, gestreifte Krystalle von der Zusammensetzung $Ca(JO_3)_2 + 4H_2O$.

Ueberjodsaures Calcium. — Aus einer mit Natronlauge neutralisirten Lösung von überjodsaurem Kalium fällt salpetersaures Calcium ein weisses Salz, das sich leicht in verdünnter Salpetersäure löst und die Zusammensetzung $Ca_2J_2O_9 + 7H_2O$ besitzt, neben Kalk, der durch Waschen mit Wasser beseitigt werden kann. Ein Salz, $Ca_2J_2O_9 + 9H_2O$, erhielt Rammelsberg beim Auflösen von kohlensaurem Calcium in überschüssiger Ueberjodsäure und Verdunsten neben Schwefelsäure in kleinen, meist röthlichen Krystallen. Aus sehr sauren Lösungen wird statt dieses Salzes das Monocalciumperjodat, $Ca(JO_4)_2$, erhalten. Beim Glühen des Di-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 1883. — [2]) Recherch. sur l'acide jodique, Paris 1870, 66.

calciumperjodats oder von Calciumjodat entsteht Pentacalciumperjodat, $Ca_5(JO_6)_2$ [Benckiser[1]), Langlois[2]), Rammelsberg[3])].

Schwefligsaures Calcium. — Trockne schweflige Säure wird von Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbirt[4]), über 400° etwa bei der Temperatur des schmelzenden Zinks nimmt der Kalk aber lebhaft schweflige Säure auf, indem ein basisches Sulfit, $Ca_6S_5O_{16}$ ($= 6CaO, 5SO_2$), entsteht. Bei 500° wird das Schwefligsäuregas noch lebhafter aufgenommen, das Product zerfällt aber dabei in Sulfat und Schwefelmetall. Auch wenn man Schwefligsäuregas über Kalkhydrat leitet, entsteht kein neutrales Salz, ausser wenn dasselbe 1 Mol. freies Wasser enthält [$Ca(OH)_2 + H_2O$]. Vertheilt man kohlensaures Calcium in Wasser und leitet man Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit, so wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben und es entsteht ein krystallinisches Pulver von schwefligsaurem Calcium, der Formel $CaSO_3 + 2H_2O$ entsprechend. Das Salz ist so wenig in Wasser löslich, dass es beim Vermischen der Lösungen von schwefligsaurem Natrium und Chlorcalcium niederfällt (Muspratt). Wässerige schweflige Säure löst das Salz; die Lösung gibt beim Verdampfen über Schwefelsäure kleine glänzende Krystalle, welche nach Muspratt[5]) ebenfalls das Salz mit 2 Mol. Wasser sind, nach Rammelsberg[6]) aber ein Salz von der Formel $2CaSO_3 + H_2O$. Ein saures schwefligsaures Calcium ist danach im festen Zustande nicht bekannt. Beim Erhitzen entlässt das wasserhaltige schwefligsaure Calcium zuerst das Wasser (bei 150° im Wasserstoffstrome nach Carius[7]), dann zerfällt es in ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Calcium.

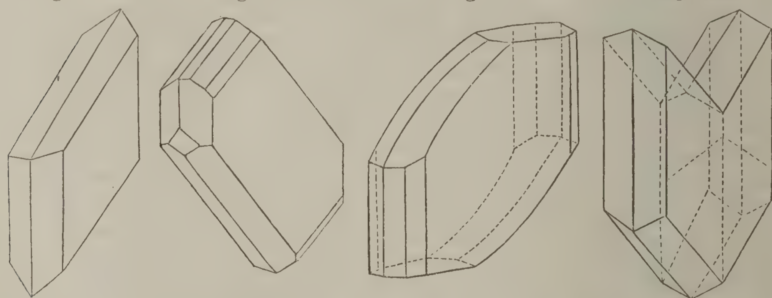
Anthon[8]) empfiehlt das Salz zur Bereitung einer Lösung von schwefliger Säure für technische Zwecke, durch Eintragen desselben in schwefelsäurehaltiges oder salzsäurehaltiges Wasser und gibt Tabellen über die zu nehmenden Mengen Kalksalz, Säure und Wasser. $9^3/_4$ Calciumsalz, 95 Wasser, $6^1/_8$ concentrirte Schwefelsäure, oder $9^3/_4$ Calciumsalz, 78 Wasser, $12^1/_4$ Salzsäure von 22 bis 23° B. liefern eine Flüssigkeit, welche 4 Proc. schweflige Säure enthält. Anthon lässt das Calciumsalz hierzu durch Sättigen von Kalkhydrat, das 2 Mol. Wasser enthält, mit Schwefligsäuregas darstellen, ähnlich wie Chlorkalk. Das Product ist blassgelb. Das Schwefligsäuregas kann durch Verbrennen von Schwefel erhalten werden. Eine Lösung des Salzes in schwefliger Säure wird unter dem Namen doppelt schwefligsaurer Kalk zum Conserviren des Bieres angewandt. Dieselbe wird durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in welchem kohlensaures Calcium suspendirt ist bis zur völligen Lösung des letzteren, dargestellt und hat ein specifisches Gewicht von 1·06[9]).

Schwefelsaures Calcium. Wasserfrei $CaSO_4$. — Moleculargewicht = 136. — In 100: CaO = 41·18, SO_3 = 58·82. — Wasserhaltig $CaSO_4 + 2H_2O$. — Moleculargewicht = 172. — In 100: CaO = 32·56, SO_3 = 46·51, H_2O = 20·93.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **34**, 267. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **17**, 259. — [3]) Pogg. Ann. **44**, 577; **137**, 313; **134**, 405. — [4]) F. Schott, Dingl. pol. J. **202**, 52; Birnbaum u. Wittich, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 651. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 274. — [6]) Pogg. Ann. **67**, 249. — [7]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 328. — [8]) Dingl. pol. J. **159**, 137. — [9]) Hasenclever verwendet zur Darstellung des Salzes Feuerungs- und Röstgase. D. R.-Patent 10710.

Das schwefelsaure Calcium kommt in der Natur theils wasserfrei, theils wasserhaltig vor und ist ein gewöhnlicher Begleiter des Kochsalzes. Das wasserfreie schwefelsaure Calcium führt den mineralogischen Namen Anhydrit. Es findet sich theils krystallisirt (rhombisch), theils krystallinisch, körnig oder faserig. Das specifische Gewicht desselben ist 2·96. Durch Entwässern des Gypses dargestellt, bildet es ein weisses Pulver vom specifischen Gewichte 2·927 bis 3·102, in Krystallen wird es künstlich durch Schmelzen im Porcellanofen, oder durch Schmelzen von 1 Thl. schwefelsaurem Kalium mit 4 bis 5 Thln. Chlorcalcium erhalten (Manross[1]). Struve beobachtete Krystalle von wasserfreiem Calciumsulfat beim Verdunsten einer Lösung von gebranntem Gyps in Vitriolöl. Auch bilden sich dieselben beim Erhitzen von Gyps mit Kochsalzlösung auf 125 bis 130°. Kalk verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Schwefelsäureanhydrid, wohl aber bei Glühhitze (H. Rose[2]). Die Bildungswärme desselben aus CaO und SO_3 ist pro Mol. 84000, die aus H_2SO_4 und $Ca(OH)_2$ 50800 Wärmeeinheiten (Berthelot[3]). Wasserhaltiges schwefelsaures Calcium ist der Gyps; er findet sich ebenfalls theils krystallisirt (monoklin), theils krystallinisch, körnig oder faserig und hat hiernach verschiedene Namen. Der Gypsspath ist krystallisirter Gyps; er wird im Flötzgebirge, sowie in Thon- und Mergellagern angetroffen. Die gewöhnlichste Form ist ein sechsseitiges Prisma, mit zwei gegenüber liegenden, breiten Seitenflächen, an den Enden zugeschärft, die Zuschärfungsflächen gegen die breiten Seitenflächen gerichtet und die Zuschärfungskante die Axe des Prismas unter einem schiefen Winkel schneidend, wie es die Figuren 125, 126 und 127 zeigen. Häufig sind Zwillinge (Schwalbenschwänze, *gypse en fer de lance*), (Fig. 128). Die


Fig. 125. Fig. 126. Fig. 127. Fig. 128.

zu grossen, dünnen Blättchen spaltbare Varietät wird Marienglas, Fraueneis genannt. Der Fasergyps ist faserig krystallinischer Gyps; er findet sich meist in schmalen Trümmern in den Gypslagern des Flötzgebirges. Alabaster und Gypsstein sind körnig krystallinischer (saccharoidischer) Gyps; der erstere vollkommen weiss, dem weissen Marmor ähnlich, aber sich durch weit geringere Härte leicht davon unterscheidend; der letztere mehr oder weniger grau und ins Dichte verlaufend. Der körnige Gyps kommt im Uebergangsgebirge, Flötzgebirge und Tertiär-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82, 353. — [2]) Pogg. Ann. 38, 117. — [3]) Compt. rend. 77, 24.

gebirge ungemein verbreitet vor. Das specifische Gewicht des Gypses ist 2·33. In Wässern findet sich der Gyps sehr häufig, er macht das Wasser hart.

Auch in Pflanzen ist krystallisirter Gyps beobachtet worden, so in der an Saponin reichen Rinde von *Quillaja Saponaria*, der Quillajarinde.

Für die meisten Verwendungen des schwefelsauren Calciums kann die eine oder andere Art des in der Natur vorkommenden Gypses genommen werden; man hat nur selten nöthig, denselben künstlich darzustellen, was übrigens durch Fällen einer Lösung von Chlorcalcium mit mässig verdünnter Schwefelsäure geschehen kann. Er scheidet sich dabei als voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher, wie der natürliche Gyps, 2 Mol. Wasser enthält. Kleine, prismatische Krystalle von schwefelsaurem Calcium mit $^1/_2$ Mol. Wasser fand Johnston in einem Hochdruckdampfkessel aus gypshaltigem Wasser abgesetzt.

Der Gyps gehört zu den im Wasser sehr wenig löslichen Salzen. Die Angaben über den Grad der Löslichkeit stimmen nicht überein. Am zuverlässigsten und ausführlichsten sind die Angaben von Marignac[1]). Danach ist der Gyps am reichlichsten zwischen 32 und 41° löslich (bei 35° nach Poggiale), bei niederer oder höherer Temperatur wird weniger gelöst. 1 Thl. Gyps löst sich bei

0°	in 415 Thln.	41°	in 370 Thln.
18°	„ 386 „	53°	„ 375 „
24°	„ 378 „	72°	„ 391 „
32°	„ 371 „	86°	„ 417 „
38°	„ 368 „	99°	„ 451 „

Wasser. Die 1 Thl. wasserfreiem schwefelsaurem Calcium entsprechende Menge Gyps (1·265 Thle.) löst sich bei

0°	in 525 Thln.	41°	in 468 Thln.
18°	„ 488 „	53°	„ 474 „
24°	„ 479 „	72°	„ 495 „
32°	„ 470 „	86°	„ 528 „
38°	„ 466 „	99°	„ 571 „

Wasser. Leichter als in reinem Wasser löst sich Gyps in Lösungen von Salmiak und anderen Ammoniumsalzen, sehr leicht in wässerigem unterschwefligsaurem Natrium (S. 571), leicht in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Auch in gesättigten Salpeterlösungen ist Gyps ziemlich löslich. 1 Thl. desselben löst sich bei 15·5° in 82 Thln., bei 20° in 69 Thln. Salpeterlösung (Fassbender).

In starkem Weingeiste ist der Gyps nicht löslich, daher wird gypshaltiges Brunnenwasser auf Zusatz von Weingeist durch ausgeschiedenen Gyps getrübt; man darf solches Wasser nicht zum Verdünnen von Spiritus anwenden.

Schon bei 100° verliert der Gyps ziemlich schnell den grössten Theil seines Wassers (bis 18 Proc.), der letzte Antheil des Wassers entweicht aber bei dieser Temperatur sehr langsam (Kraut, nach Knapp schon unter 100°), schnell bei 200 bis 250° C. (Plessy). Frühere Angaben von Millon, dass bei 110° C. aus dem Gypse $1^1/_2$ Mol. Wasser weggehen, dann bei 140 bis 145° nur Spuren, bei 300° der Rest, haben sich als

[1]) Ann. chim. phys. [5] 1, 274.

nicht richtig erwiesen. Erhitzt man Gyps mit Wasser auf 140 bis 160⁰, so erhält man ein wasserärmeres Salz, $2 CaSO_4, H_2O$, als Krystallpulver oder in seidenglänzenden Fasern, das in kaltem Wasser wieder in Gyps übergeht (Hoppe-Seyler[1]). Erhitzt man gepulverten Gyps in einer eisernen Schale oder Pfanne, so kommt das Pulver in wallende Bewegung (es kocht, wie man sagt), indem es das Wasser verliert. In der Rothglühhitze schmilzt der entwässerte Gyps ohne Zersetzung und nimmt beim Erstarren die krystallinische Structur des Anhydrits an. Noch leichter als für sich schmilzt er mit Flussspath zusammen. Mit Kohle geglüht verwandelt er sich in Schwefelcalcium.

Wird der bei mässig hoher Temperatur entwässerte und gepulverte Gyps mit Wasser zu einem Breie angerührt, so erstarrt dieser mehr oder weniger schnell zu einer festen Masse. Dies Erstarren ist die Folge der Wiederaufnahme des beim Erhitzen entwichenen Krystallwassers. Im ersten Augenblicke ist das Gypspulver mit dem Wasser nur gemengt, aber bald gibt sich die chemische Bindung des Wassers, der Uebergang des flüssigen Wassers in Krystallwasser, durch Temperaturerhöhung und Festwerden zu erkennen. Der Ueberschuss des Wassers wird von der porösen Masse aufgesogen zurückgehalten. Da bei dem Erstarren des Gypsbreies, einem Krystallisationsprocesse, eine Vergrösserung des Volumens stattfindet, so dringt die erstarrende Masse in die feinsten Vertiefungen einer Form ein, in der man den Brei erstarren lässt. Das Erstarren erfolgt um so schneller, bei je niederer Temperatur die Entwässerung des Gypses bewerkstelligt wurde, und übersteigt man beim Entwässern eine gewisse Grenze der Temperatur, so findet ein Zusammensintern statt, nach welchem der Gyps mit Wasser nicht mehr erstarrt. Die Eigenschaft, in entwässertem oder, wie man sagt, gebranntem Zustande nach dem Anrühren mit Wasser wieder zu erhärten, ist es, wegen welcher der Gyps ausgedehnte Anwendung erleidet zur Darstellung von Formen (z. B. für Porzellan), von Abgüssen (Gypsfiguren), von künstlichem Marmor (Stuckmarmor, Stucco), von Gypsfussböden (Gypsestrich), von Mörtel u. s. w. Der zu stark gebrannte [über 300⁰ nach Schott[2]), über 204⁰ nach Zeidler[3]) erhitzte] Gyps wird auch wohl todt gebrannter Gyps genannt und wurde früher für indifferent gegen Wasser gehalten. Fr. Schott hat aber gezeigt, dass solcher Gyps nur dichter ist und sich deshalb langsamer mit Wasser vereinigt. Beide Erscheinungen steigern sich mit wachsender Temperatur, bis der Gyps bei 400 bis 500⁰ in eine hydraulische Modification übergeht. Diese bindet das Wasser in geringerer Menge als gewöhnlich gebrannter Gyps und ungleich langsamer, erst nach Verlauf von Wochen, während das Erhärtungsproduct grössere Dichte, grössere Schwere als gewöhnlicher Gypsguss und ein anderes Ansehen annimmt. Er ist alabasterartig durchscheinend, nicht erdig matt, sondern zeigt einen leichten Glanz. Ueber die Ausführung des Entwässerns des Gypses und von der Art und Weise, ihn für die angegebenen Zwecke zu verwenden, wird in einem Anhange zu Calcium ausführlicher die Rede sein.

Ausserdem wird der Gyps bei der Fabrikation von Salmiak (S. 482) und als Düngemittel benutzt; ihn mit Vortheil zur Fabrikation von Schwefel-

---

[1]) Pogg. Ann. **127**, 161. — [2]) Dingl. pol. J. **202**, 52 u. 355; Fr. Knapp, das. **202**, 513. — [3]) Dingl. pol. J. **180**, 471.

säure zu verwenden, hat noch nicht gelingen wollen (2. Abth., S. 695 u. f.). Auch als weisse Farbe und als Zusatz bei der Papierfabrikation wird der Gyps benutzt und dann in völlig todtgebranntem, gemahlenem und geschlämmtem Zustande (Annalin, von der Annamühle bei Osterode so genannt), oder wie er künstlich durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird (*Pearl-hardening*) verwandt (vergl. S. 413).

Der Alabaster dient zu Bildhauerarbeiten, z. B. Uhrgehäusen; eine Varietät des Fasergypses liefert die bekannten atlasglänzenden Gypsperlen, Ohrgehänge und dergleichen.

Lösungen der kohlensauren Alkalien zersetzen den Gyps leicht und vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur; es entstehen kohlensaures Calcium und schwefelsaure Alkalien. Bei der Anwendung von kohlensaurem Ammonium zur Zersetzung findet aber eine Rückzersetzung statt, wenn die Lösung erhitzt wird oder verdunstet[1]). Auf der Wechselzersetzung zwischen Gyps und kohlensaurem Ammonium beruht wenigstens zum Theil die Wirkung des Gypses als Düngemittel; der Gyps bindet das Ammonium des kohlensauren Ammoniums, welches bei der Fäulniss und Verwesung der organischen Substanzen des Bodens gebildet wird. Das entstehende schwefelsaure Ammonium ist nicht flüchtig, während das kohlensaure Ammonium so flüchtig ist, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Atmosphäre entweicht. Es war Spatzier, welcher zuerst die Wirkung des Gypses auf diese Weise erklärte. Es ist daher sehr zweckmässig, den Dünger und die Composthaufen mit Gyps zu bestreuen oder zu vermischen und der Jauche Gyps zuzusetzen. Ebenso ist es sehr zu empfehlen, Gyps in die Ställe zu streuen; der stechende, ammoniakalische Geruch, welcher namentlich in den Pferdeställen oft in hohem Grade bemerkbar ist, verliert sich dann völlig. Da der Gyps Wasser enthält, so fehlt es in der Regel nie an Feuchtigkeit, um die oben erwähnte Rückzersetzung zu hindern und namentlich so lange noch Gyps überschüssig vorhanden ist, kann kohlensaures Ammonium nicht entweichen. Ausserdem gibt der Gyps an den Boden Kalk ab, indem dieser gegen Kali und Magnesia ausgetauscht und diese in löslicher Form der Pflanze zugeführt werden.

Beim Glühen in Wasserstoffgas, oder mit Kohle, oder mit Kohle hinterlassenden organischen Substanzen, wird der Gyps, nachdem das Wasser entwichen ist, in Schwefelcalcium verwandelt (Seite 607). Auch in wässeriger Lösung erfolgt diese Desoxydation sehr leicht durch manche organische Stoffe. Da zugleich Kohlensäure entsteht, welche zersetzend auf das Schwefelcalcium einwirkt, so kommt Schwefelwasserstoff in die Lösung. Mineralwässer, welche Gyps enthalten, können beim Lagern auf Flaschen den Geruch nach Schwefelwasserstoff annehmen, wenn beim Füllen der Flaschen organische Substanzen, z. B. ein Stückchen Stroh, in die Flaschen kam (vergl. 1. Abth., S. 516). Auch das Schwefelammonium des Cloakendüngers und der Jauche rührt wohl theilweise von dieser Zersetzung des Gypses her. Das Schwefelcalcium gibt mit dem bei der Fäulniss auftretenden kohlensauren Ammonium Schwefelammonium und kohlensaures Calcium, oder der Schwefelwasserstoff gibt mit dem Ammoniak Schwefelammonium.

---

[1]) Auch bei Gegenwart von freier Kohlensäure wirken schwefelsaure Alkalien zersetzend auf kohlensaures Calcium, es werden doppelt kohlensaures Alkali und Gyps gebildet. Alex. Müller, Journ. pr. Chem. **82**, 53.

Saures schwefelsaures Calcium: $CaH_2(SO_4)_2$. — Entsteht als eine körnige Masse, wenn wasserfreies, neutrales, schwefelsaures Calcium mit concentrirter Schwefelsäure bei 80 bis 100⁰ digerirt wird. Auch aus der abgegossenen Säure schiessen beim Erkalten Krystalle des Salzes (kurze, durchscheinende, farblose Prismen) an, die auf porösen Steinen getrocknet werden (Berzelius). Das Salz zersetzt sich schon durch die Feuchtigkeit der Luft. — Dampft man eine Lösung von 1 Thl. Calciumsulfat in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein, so scheiden sich glänzende Körner des wasserfreien Salzes ab, beim Erkalten gesteht aber die Masse nach C. Schultz[1]) zu flachen, seidenglänzenden Säulen von der Zusammensetzung $CaH_6(SO_4)_3$.

Das schwefelsaure Calcium bildet mit einigen anderen Schwefelsäuresalzen Doppelsalze.

Das Calcium-Kaliumsulfat, $CaSO_4, K_2SO_4 + H_2O$, findet sich in der Natur als Syngenit und wurde von Philipps[2]) zufällig in einer Weinsäurefabrik erhalten. Es bildet sich nach Rose[3]) beim längeren Zusammenbringen der Bestandtheile in wässeriger Lösung, nach Struve[4]), wenn man Gyps in einer concentrirten Lösung eines Kaliumsalzes, am besten Salpeter, löst. Nach Schott[5]) erhält man es am besten, indem man zu einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalium so viel fein zerriebenes Marienglas setzt, dass die Mischung eine dünne Milch bildet, umschüttelt und filtrirt. Aus dem Filtrate scheiden sich dann zarte, lockere Nadeln des Salzes aus, die nach dem Abtropfen mit möglichst wenig Wasser gewaschen werden. Fassbender[6]) löst umgekehrt Kaliumsulfat in einer gesättigten Gypslösung. Die Abscheidung des Doppelsalzes in feinen, seidenglänzenden Nadeln beginnt fast augenblicklich, dauert aber Monate lang fort.

Das Doppelsalz krystallisirt im monoklinen Systeme, das natürliche bildet durchsichtige, flächenreiche Krystalle (v. Lang). Das specifische Gewicht desselben ist 2·603 bei 17·5⁰. Von Wasser wird das Salz zersetzt, bis sich in einem Liter desselben 25 g schwefelsaures Kalium gelöst haben, dann bleibt das übrige Salz unverändert.

Ein Calcium-Ammoniumsulfat, $CaSO_4, (NH_4)_2SO_4 + H_2O$, wurde von Popp beim Abdampfen von Lagunenwasser beobachtet und wird nach Fassbender dargestellt, indem man 285 g Ammoniumsulfat zu 800 ccm löst, die Flüssigkeit mit Gyps sättigt, bis zu 600 bis 500 ccm eindampft und bei 40 bis 50⁰ filtrirt. Diese Concentrationsverhältnisse müssen ziemlich genau eingehalten werden, da das Salz durch Wasser zersetzt wird. Neben diesem Salze entsteht zuweilen auch die Doppelverbindung $CaSO_4, KNH_4SO_4 + H_2O$, welche sich auch bei der Digestion des Calcium-Kaliumsulfats mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung bildet[7]).

Ein Calcium-Natriumsulfat, $CaSO_4, Na_2SO_4$, findet sich in der Natur als Glauberit und bildet monokline Krystalle vom specifischen Gewichte 2·64 bis 2·85.

Erhitzt man 50 Thle. Glaubersalz (krystallisirtes, schwefelsaures Natrium), 25 Thle. Wasser und 1 Thl. gefällten, bei gewöhnlicher Temperatur

---

[1]) Pogg. Ann. **133**, 137. — [2]) Chem. Soc. Qu. J. **3**, 348. — [3]) Pogg. Ann. **93**, 594. — [4]) Zeitschr. Chem. [2] **5**, 324. — [5]) Dingl. pol. J. **196**, 357. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1358. — [7]) Fassbender, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 1968.

getrockneten Gyps unter Umrühren, so verwandelt sich bei etwa 80° der Gyps in feine Nadeln der Verbindung $CaSO_4, Na_2SO_4 + 2H_2O$; setzt man das Erhitzen fort, so verschwinden beim Kochen die Nadeln und es treten rhomboëdrische Krystalle auf, welche das wasserfreie Doppelsalz, Glauberit, sind. Die letzteren entstehen beim Kochen sogleich, wenn man anstatt 25 Thle. Wasser 50 Thle. nimmt (Fritzsche[1]).

Unterschwefligsaures Calcium. — Das in Wasser sehr lösliche in sechsseitigen Säulen (triklinisch, Zepharovich) krystallisirende Salz hat die Zusammensetzung $CaS_2O_3 + 6H_2O$. Zur Darstellung desselben bereitet man durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel eine Lösung von Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Calcium und leitet durch dieselbe Schwefligsäuregas, bis sie farblos und neutral geworden ist (Herschel[2]). Auf welche Weise das Salz hierbei entsteht, ist bei der unterschwefligen Säure besprochen (vergl. auch S. 333 bei unterschwefligsaurem Natrium). Die von dem ausgeschiedenen Schwefel, welcher wieder zu benutzen ist, abfiltrirte Lösung muss unterhalb 60° C. zur Krystallisation verdampft werden, da das Salz oberhalb dieser Temperatur in schwefelsaures Calcium und Schwefel zerfällt. Von 4 Kalk, 10 Schwefel und 40 Wasser erhielt Laneau 7 krystallisirtes Salz. Polli empfiehlt 5 Kalk, 10 Schwefel, 60 Wasser. — Man kann auch Sodarückstand, welcher bekanntlich Schwefelcalcium enthält, mit Wasser und Schwefel kochen und die Flüssigkeit mit Schwefligsäuregas behandeln. In dem Sodarückstande, welcher an der Luft gelegen hat, ist das Schwefelcalcium grossentheils in unterschwefligsaures Calcium umgewandelt (a. a. O.). — Digerirt man 15 schwefligsaures Calcium, 9 Schwefel und 58 Wasser 24 Stunden lang bei 30 bis 40° C., so entsteht eine Lösung von unterschwefligsaurem Calcium. Vermischt man, nach Kessler[3]), heisse, concentrirte Lösungen von 7 krystallisirtem Chlorcalcium (= $3^1/_2$ wasserfreiem) und 8 unterschwefligsaurem Natrium, so krystallisirt beim Erkalten und Verdampfen unterhalb 50° C. erst Chlornatrium, dann beim Erkalten unterschwefligsaures Calcium.

Das Salz wird zur Bereitung des Antimonzinnobers benutzt (2. Abth., S. 593), ist auch als Medicament angewandt worden.

Eine gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium löst Gyps bei gelindem Erwärmen ziemlich leicht, indem schwefelsaures Natrium, und ein sehr lösliches Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natrium und unterschwefligsauren Calcium entstehen. Aus der Lösung wird durch Alkohol eine dicke Flüssigkeit ausgeschieden, welche zu nadelförmigen Krystallen des Doppelsalzes erstarrt (Diehl[4]).

Unterschwefelsaures Calcium. — Das krystallisirte Salz hat die Zusammensetzung: $CaS_2O_6 + 4H_2O$. Es wird entsprechend dem Baryumsalze (s. dasselbe) dargestellt. Die luftbeständigen Krystalle haben ein specifisches Gewicht von 2·180 (Topsoë) und lösen sich in 2·46 Thln. Wasser von 19°, in 0·8 Thln. siedendem (Heeren).

Trithionsaures und tetrathionsaures Calcium sind noch nicht dargestellt worden, werden sich aber wahrscheinlich den Baryumsalzen entsprechend erhalten lassen.

---

[1]) J. pr. Chem. **72**, 291. — [2]) Ann. chim. phys. **14**, 355. — [3]) Pogg. Ann. **74**, 282. — [4]) J. pr. Chem. **79**, 430.

Selenigsaures Calcium. — Das neutrale Salz, $3\,CaSeO_3 + 4\,H_2O$ oder vielleicht $CaSeO_3 + H_2O$, entsteht beim Behandeln von kohlensaurem Calcium mit wässeriger seleniger Säure (Berzelius) oder beim Fällen von selenigsaurem Natrium mit Chlorcalcium (Nilson). Es bildet seidenglänzende Prismen, die bei Rothgluth schmelzen und wenig in Wasser löslich sind. Durch Auflösen von Kalk in überschüssiger seleniger Säure hat Nilson die beiden sauren Salze $CaH_2(SeO_3)_2 + H_2O$ und $Ca_2H_2Se_4O_{11}\,(2\,CaO, H_2O, 4\,SeO_2)$ dargestellt.

Selensaures Calcium. — Das wasserhaltige Salz entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Gypse, ist: $CaSeO_4 + 2\,H_2O$, und gleicht diesem auch in seinem Verhalten. Es wird aus einer Lösung von Kalkhydrat in wässeriger Selensäure, bei langsamem Verdunsten derselben in ziemlich grossen Krystallen erhalten. Es hat ein specifisches Gewicht von 2·676 (Topsoë) und ist in kaltem Wasser löslicher, als in heissem, scheidet sich beim Erhitzen der Lösung in Nadeln aus. Das Krystallwasser entweicht daraus bei mässigem Erhitzen; das wasserfreie Salz erhärtet mit Wasser wie Gyps (v. Hauer[1]).

Salpetersaures Calcium: $Ca(NO_3)_2$. — Das Salz findet sich in kalkhaltigem Boden oder kalkhaltigen Massen, da, wo die Umstände der Bildung der Salpetersäure günstig sind, z. B. in der Ackerkrume, an den Wänden der Ställe, als sogenannter Mauersalpeter, Kalksalpeter und gelangt aus dem Boden häufig in das Brunnenwasser. In der Salpeterrohlauge ist es in reichlicher Menge enthalten (Seite 134). Eine Lösung des Salzes resultirt beim Neutralisiren von Salpetersäure mit kohlensaurem Calcium. Man verfährt dabei so, wie es bei Chlorcalcium beschrieben ist. Die Lösung hinterlässt beim Verdampfen wasserfreies Salz als weisse Masse vom specifischen Gewichte 2·472 nach Kremers, 2·504 nach Favre und Valson, die einen scharfen bitteren Geschmack besitzt und in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich ist. 100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale bei 0° 84·2 Thle., nach Mulder 93·1 Thle., bei 100° 351·2 Thle. (Legrand) des Salzes. Die gesättigte Lösung siedet bei 150° und hat bei 17·5° und mit nachstehendem Gehalte an wasserfreiem Salze folgendes specifisches Gewicht:

Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht
1	1·009	35	1·328
5	1·045	40	1·385
10	1·086	45	1·447
20	1·174	50	1·515
25	1·222	55	1·587
30	1·272	60	1·666

(B. Franz[2]).

Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man monokline Krystalle von prismatischem Habitus, deren Zusammensetzung der Formel $Ca(NO_3)_2 + 4\,H_2O$ entspricht (Hess, Millon, Marignac). Sie zerfliessen an der Luft, haben ein specifisches Gewicht von 1·90 bei 15·5° (Ordway), 1·878 bei 18° (Favre und Valson), schmelzen bei 44°

---

[1]) J. pr. Chem. 80, 217. — [2]) J. pr. Chem. [2] 5, 274.

und verlieren im Vacuum oder bei stärkerem Erhitzen das Krystallwasser. Kocht man die Lösung des Salzes mit Kalkhydrat, so entsteht ein unlösliches, basisches Salz.

Salpetrigsaures Calcium. — Das Salz krystallisirt nach Lang [1]) und nach Hampe [2]) in äusserst zerfliesslichen Prismen, welche der Formel $Ca(NO_3)_2 + H_2O$ entsprechen. Es ist wenig löslich in Alkohol. Zur Darstellung einer Lösung desselben zersetzt man, nach Fischer [3]), eine siedend heisse Lösung von salpetrigsaurem Silber mit Kalkwasser oder Kalkmilch und filtrirt die Lösung von dem Silberoxyde. Die Lösung enthält noch etwas Silbersalz und Kalk. Man behandelt sie daher mit Schwefelwasserstoff, dann mit Kohlensäuregas. Durch Verdampfen in gelinder Wärme erhält man das Salz. Sehr bequem wird man es wahrscheinlich wie das entsprechende Baryumsalz (s. dasselbe) durch Reduction von Calciumnitrat mit schwammförmigem Blei erhalten können.

Orthophosphorsaures Calcium. — Die Orthophosphorsäure bildet auch mit Kalk die bekannten drei verschiedenen Arten von Salzen, das neutrale, einfach und zweifach saure Salz. Die ersten beiden sind in Wasser unlöslich resp. schwer löslich, aber löslich selbst in schwachen Säuren und zwar mehr oder weniger leicht, je nach dem Cohäsionszustande und dem Grade der Zertheilung; das zweifach saure Salz ist löslich in Wasser.

Neutrales orthophosphorsaures Calcium, Tricalciumphosphat: $Ca_3(PO_4)_2$. — Moleculargewicht = 310. — In 100: $CaO = 54{\cdot}2$, $P_2O_5 = 45{\cdot}8$. — Man erhält das Salz, das meistens schlechtweg phosphorsaures Calcium genannt wird, durch Wechselzersetzung, beim Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und des entsprechenden neutralen phosphorsauren Natriums. Es fällt ferner nieder, wenn man eine Lösung von Phosphorsäure oder eines Phosphorsäuresalzes mit ammoniakalisch gemachter Chlorcalciumlösung im Ueberschusse versetzt, oder wenn man umgekehrt die Chlorcalciumlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von phosphorsaurem Natrium vermischt. Das Ammoniak verhindert das Entstehen des einfach sauren Salzes. Fällt man eine heisse Chlorcalciumlösung mit ungenügenden Mengen von phosphorsaurem Natrium, so ist der Niederschlag chlorcalciumhaltig und entspricht nach Wibel der Formel $4\,Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag ist gelatinös, durchscheinend, nach dem Trocknen eine dichte weisse Masse. Der Wassergehalt wird sehr verschieden angegeben. Nach Wittstein [4]) hat der Niederschlag die Zusammensetzung $Ca_3(PO_4)_2 + 5\,H_2O$, nach Ludwig [5]) enthält er lufttrocken $5^1/_2\,H_2O$, nach drei Jahren enthielt er noch $3^1/_2$ und bei 100^0 1 Mol. Wasser. Warington fand in dem Niederschlage 10·24 Proc. H_2O, nahezu entsprechend 2 Molecülen, von denen bei 100^0 6·35 Proc. entwichen; nach Gerhard soll ein Theil des Wassers selbst bei 200^0 C. noch nicht daraus entweichen. Es schmilzt erst bei sehr starkem Glühen zur porcellanartigen Masse.

---

[1]) Pogg. Ann. **118**, 288. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 341. — [3]) Pogg. Ann. **74**, 115. — [4]) Pharm. Viertelj. **15**, 189. — [5]) Ludwig, Arch. Pharm. [2] **69**, 286; Pharm. Centr. 1853, 345.

Wasser löst sehr geringe Mengen desselben; nach Völker wird 1 g des frisch gefällten Salzes von 12 500 Thln. Wasser, 1 Thl. des geglühten Salzes von 30 000 Thln. Wasser aufgenommen. Nach R. Warington [1]) findet beim Kochen des Salzes mit Wasser eine Zersetzung statt und zwar um so mehr, je länger man kocht; deshalb ist die anscheinende Löslichkeit des Salzes eine wechselnde. Die Lösung reagirt sauer, und der Rückstand ist ein basisches Salz, das nach dem Glühen die constante Zusammensetzung $3\,Ca_3(PO_4)_2 + Ca(OH)_2$ [oder $Ca_3(PO_4)_2 + CaPO_4CaOH$] besitzt. Ein ähnliches basisches Salz entsteht auch beim Glühen von phosphorsaurem Calcium mit kohlensaurem Calcium [$5\,Ca_3(PO_4)_2, CaO$], und Wibel [2]) beschreibt noch ein drittes basisches Salz, $4\,Ca_3(PO_4)_2, CaO$.

In Lösungen verschiedener Salze, z. B. von Salmiak, schwefelsaurem Ammonium, Kochsalz, ist es löslicher als in Wasser, indem durch Wechselzersetzung lösliche Salze sich bilden; auch in Wasser, das gewisse organische Substanzen, z. B. Eiweiss [3]), gelöst enthält, ist es mehr löslich. Lösliche Säuren (auch Kohlensäure) entziehen ihm Kalk, veranlassen, dass lösliches saures phosphorsaures Calcium entsteht; geben die Säuren mit Kalk ein lösliches Salz, so erfolgt vollständige Lösung. Mit Salzsäure entsteht z. B. eine Lösung von zweifach phosphorsaurem Calcium und Chlorcalcium:



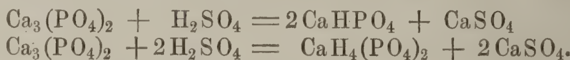
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2.$$

100 Thle. Salzsäure von 1·153 specifischem Gewicht (31 Proc. HCl) lösen bei 17° und einer Verdünnung mit

0 Thln. Wasser	25·3 Thle.		10 Thln. Wasser	68·0 Thle.	
1 „ „	45·0 „		13 „ „	71·9 „	
4 „ „	62·3 „		16 „ „	69·5 „	
7 „ „	64·7 „		19 „ „	69·7 „	

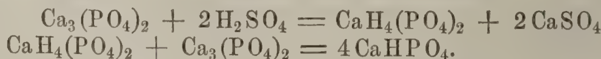
phosphorsaures Calcium.

Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf phosphorsaures Calcium entsteht je nach der Menge des letzteren einfach saures oder aber zweifach saures phosphorsaures Calcium:



$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 = 2\,CaHPO_4 + CaSO_4$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4.$$

Aber auch wenn nur so viel Säure vorhanden ist, als zur Bildung des ersteren Salzes nothwendig ist, entsteht anfangs das zweifach saure Salz, das erst allmälig bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen durch Einwirkung des unveränderten neutralen Salzes in einfach saures Salz übergeht [4]), entsprechend den Gleichungen:

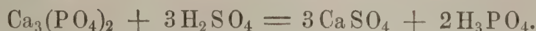


$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$$
$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4\,CaHPO_4.$$

Nach Kolb [5]) entsteht bei der Behandlung von 1 Mol. des neutralen Calciumphosphats mit 2 Mol. Schwefelsäure anfangs freie Phosphorsäure,

[1]) Chem. Soc. J. [2] 11, 983. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 7, 220. — [3]) Nach M. Mercadante löst 1 Liter einer siebenprocentigen Eiweisslösung 3 g Phosphat (Gazz. chim. ital. 1875, 311). — [4]) Armsby, J. pr. Chem. [2] 13, 333; Sill. Am. J. [3] 12, 46. — [5]) Compt. rend. 78, 825; Chem. News 29, 235; auch Millot, das. 78, 1134; Crums, Ann. Chem. Pharm. 63, 394; Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1860, 351; Post, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 57.

die sich erst allmälig mit dem unveränderten neutralen Salze zu einfach saurem Salze umsetzt. Bringt man 3 Mol. mässig verdünnte Schwefelsäure (53° B.) mit 1 Mol. des neutralen Salzes zusammen, so entsteht nach Döbereiner und Berzelius Gyps und freie Phosphorsäure:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Auch Kolb hat diese Ansicht bestätigt. Das erhaltene Product ist eine schmierige Masse, die an Wasser saures phosphorsaures Calcium abgibt, indem die freie Phosphorsäure wieder auf das Calciumsulfat einwirkt.

Auch in wässeriger schwefliger Säure ist das phosphorsaure Calcium löslich. Erhitzt man die gesättigte Lösung rasch bis zum Sieden, so entsteht unter Entwickelung von schwefliger Säure ein weisser, schwerer Niederschlag von der Zusammensetzung $Ca_3(PO_4)_2, SO_2 + 2H_2O$ oder aber $CaH_2(PO_4)_2, CaSO_3 + H_2O$, der aus mikroskopischen hexagonalen Krystallen besteht (Gerland[1]).

Kalte Lösungen von kohlensaurem Kalium oder Natrium wirken nicht zersetzend auf das neutrale phosphorsaure Calcium, aber heisse Lösungen entziehen ihm die Phosphorsäure theilweise. Auch beim Glühen mit kohlensaurem Kalium und Natrium findet Zersetzung desselben statt. Ein Salz, $8CaO, 3P_2O_5, H_2O$ oder $Ca_4H(PO_4)_3$, entsteht nach Berzelius stets, wenn saures phosphorsaures Calcium oder eine Flüssigkeit, welche Kalk und überschüssige Phosphorsäure enthält, mit Ammoniak gefällt wird. Nach Berthollet bildet es sich auch, wenn man eine Lösung von einfach phosphorsaurem Natrium mit unzureichenden Mengen von Chlorcalcium versetzt. Es bildet feucht eine amorphe, gallertartige, trocken dichte, glänzende Masse, welche im Vacuum getrocknet $4H_2O$, bei 100° getrocknet $2H_2O$ enthält (Warington).

Einfach saures phosphorsaures Calcium, Dicalciumphosphat: $CaHPO_4$. — Dies Salz fällt, wasserhaltig, nieder, beim Vermischen der Lösungen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium und Chlorcalcium. Je nachdem operirt wird, ist der Niederschlag entweder hydratisch oder krystallinisch, danach in schwachen Säuren leichter oder weniger leicht löslich. Auch der Wassergehalt, der Gehalt an nicht basischem Wasser, soll verschieden sein. Baer[2]) macht darüber die folgenden Angaben.

Setzt man zur Chlorcalciumlösung die Lösung des phosphorsauren Natriums nicht im Ueberschusse — die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit muss noch sauer reagiren — so löst sich der hydratische Niederschlag leicht auf Zusatz von Essigsäure, und die Lösung hält sich unverändert. Lässt man dagegen das phosphorsaure Natrium vorwalten, so löst sich der ebenfalls hydratische Niederschlag zwar auch in Essigsäure, aber nach einiger Zeit entstehen in der Lösung Krystalle, welche der Formel: $CaHPO_4 + 2H_2O$ entsprechen. Leichter wird dieses wasserhaltige Salz erhalten, wenn man eine Lösung von phosphorsaurem Natrium mit Essigsäure stark ansäuert und dann eine Lösung von Chlorcalcium hinzufügt. Der krystallinische Niederschlag löst sich in Essigsäure schwierig, in Salzsäure aber leicht.

---

[1]) Chem. News 20, 268; J. pr. Chem. [2], 4, 97. — [2]) Pogg. Ann. 75, 152.

Dasselbe Salz resultirt, nach Baedeker[1]), wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit überschüssigem phosphorsaurem Natrium fällt, die trübe Flüssigkeit in zwei Theile theilt, zu dem einen Theile soviel Salzsäure oder Salpetersäure gibt, als eben hinreicht, den Niederschlag zu lösen, und ihn dann mit dem anderen Theile vermischt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag dicht, krystallinisch und besteht dann aus dem fraglichen Salze, dem Salze mit 2 Mol. Krystallwasser.

Wird kohlensaures Calcium mit einer Lösung von Orthophosphorsäure übergossen, so verwandelt sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in ein krystallinisches Pulver, das ebenfalls das einfach saure mit 2 Mol. Wasser ist. Digerirt man bei 100° C., so entsteht ein wasserärmeres Salz, nämlich: $2\,CaHPO_4 + H_2O$, und dies wird auch erhalten, wenn man die von dem vorigen Salze abgegossene Flüssigkeit auf 100° C. erhitzt. Es tritt in kleinen, glänzenden Krystallen auf (Debray)[2]).

Das Salz mit 2 Mol. Wasser kommt in der Natur im Holze der *Tectonia grandis* und im Belugensteine, einer Concretion aus dem Störe vor (siehe unten: Das phosphorsaure Calcium in der Natur).

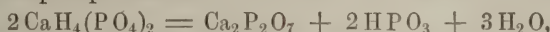
Von Wasser wird das einfach saure phosphorsaure Calcium nur in geringer Menge gelöst, es gilt, wie gesagt, als unlöslich im üblichen Sinne. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in zweifach saures phosphorsaures Calcium, das in Lösung geht, und in neutrales, das zurückbleibt. Lösliche Säuren (auch organische Säuren) lösen daselbe, indem sie die Bildung von einfach saurem Salze veranlassen. Die lösende Wirkung derselben ist verschieden nach der Natur derselben und der Concentration; je kräftiger und je weniger verdünnt die Säuren sind, desto stärker lösend wirken sie, natürlich vorausgesetzt, dass sie mit Kalk ein leicht lösliches Salz geben. Aber selbst Kohlensäure (kohlensäurehaltiges Wasser) wirkt lösend. Percy[3]) erhielt beim Stehen einer solchen Lösung in einem lose bedeckten Glase (er gab zu einer sehr verdünnten Lösung von phosphorsaurem Natrium Chlorcalciumlösung, so lange noch ein Niederschlag entstand, leitete durch die Flüssigkeit Kohlensäuregas und liess das Filtrat krystallisiren) rhombische Tafeln des einfach sauren Salzes mit $2^1/_2$ Mol. Wasser: $2\,CaHPO_4 + 5\,H_2O$, welche bei 140° C. 1 Mol. Wasser entliessen. Verschiedene Salze, namentlich Salmiak, erhöhen ebenfalls das Auflösungsvermögen des Wassers für das einfach saure phosphorsaure Calcium. Sie wirken begreiflich, indem sie Wechselzersetzung veranlassen; Salmiak und phosphorsaures Calcium z. B. setzen sich theilweise um zu Chlorcalcium und phosphorsaurem Ammonium. Aus einer salmiakhaltigen Lösung von Chlorcalcium wird deshalb durch eine geringe Menge von phosphorsaurem Natrium nicht phosphorsaures Calcium gefällt. Auch durch manche organische Substanzen wird das Lösungsvermögen des Wassers für das einfach saure Calciumsalz erhöht.

Beim Glühen hinterlässt das einfach saure phosphorsaure Calcium pyrophosphorsaures Calcium.

Zweifach saures phosphorsaures Calcium, Monocalciumphosphat: $CaH_2(PO_4)_2 + H_2O$. — Dies leicht lösliche Salz wird erhalten, wenn man das neutrale oder einfach saure Salz in Phosphorsäure, Salpetersäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 67, 206. — [2]) Jahresb. f. 1860, 72. — [3]) Pharm. Centr. 1845, 463.

oder Salzsäure löst und die Lösung eindampft. Es scheidet sich in kleinen Schuppen oder Blättchen, nach Erlenmeyer in dünnen, rhombischen Tafeln von 15 mm Seitenlänge aus, wird an der Luft je nach dem Feuchtigkeitsgehalte derselben mehr oder weniger schnell feucht und zerfliesst. An gesättigt feuchter Luft nimmt es in 16 Tagen 97·7, in 28 Tagen 226 Thle. Wasser auf (Birnbaum[1]). In viel Wasser ist es unzersetzt löslich, aber mit 10 bis 40 Thln. Wasser übergossen zersetzt es sich unter Ausscheidung von einfach saurem Salze, das sich nach einiger Zeit wieder löst[2]). Auch beim Erhitzen der concentrirten wässerigen Lösung zum Sieden scheidet sich einfach saures Salz aus, das sich beim Erkalten wieder löst. Verdünnte Lösungen (z. B. 1procentige) oder solche, welche Gyps, Salmiak, Essigsäure enthalten, geben beim Erhitzen keine Fällung (Birnbaum). Auch wenn man das feste Salz mit Weingeist erhitzt (Erlenmeyer), wenn man es mit einer Lösung von Chlorcalcium, essigsaurem Natrium, essigsaurem Calcium kocht oder es mit neutralem phosphorsaurem Calcium zusammenbringt, entsteht einfach saures Salz. Erhitzt man es mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 280°, so entstehen Krystalle des neutralen Salzes (Reynoso[3]). Neben Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser nicht, leicht bei 100°. Bei weiterem Erhitzen entsteht zunächst (bei 200°) ein Gemenge von pyrophosphorsaurem Calcium und Metaphosphorsäure:



$$2\,CaH_4(PO_4)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2\,HPO_3 + 3\,H_2O,$$

dann beim Glühen metaphosphorsaures Calcium, indem unter lebhaftem Spritzen Wasser und Phosphorsäure entweichen (Birnbaum).

Das saure Salz entsteht auch beim Behandeln des neutralen oder einfach sauren Salzes mit Schwefelsäure, aber da hierbei zugleich Gyps gebildet wird, welcher schwerlöslich, aber nicht unlöslich ist, so kann nicht vollständige Lösung eintreten, und die entstandene Lösung ist gypshaltig. Mit Kohle geglüht liefert das saure Salz Phosphor und es bleibt neutrales Salz zurück; darauf beruht die Gewinnung des Phosphors (siehe diesen).

Ueber das Verhalten der Lösungen des phosphorsauren Calciums — es ist im Allgemeinen das der phosphorsauren alkalischen Erden überhaupt — mag das Folgende gesagt werden. Ich erinnere zuvor daran, dass alle Lösungen, welche phosphorsaures Calcium enthalten, oder in denen phosphorsaures Alkali neben einem Kalksalze sich findet, sauer sind, die Fälle ausgenommen, wo indifferente organische Substanzen die Lösung von neutralem oder einfach saurem phosphorsaurem Calcium in Flüssigkeiten vermittelten, oder wo in Folge des Vorhandenseins von Salzen, Kalk und Phosphorsäure neben einander in Flüssigkeiten sich erhalten, oder wo endlich eine kleine Menge von neutralem oder einfach saurem phosphorsaurem Calcium nur durch Wasser gelöst ist. Die saure Reaction der Lösungen ist eine starke, wenn Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, überhaupt starke Säuren, das Lösungsmittel sind, oder wenn Phosphorsäure selbst die Bildung von löslichem phosphorsaurem Calcium veranlasste; sie ist kaum bemerkbar, wenn Kohlensäure als Lösungsmittel fungirt, wo dann die Menge des gelösten phosphorsauren Calciums nur gering sein kann.

---

1) Zeitschr. Chem. [2] 7, 131. — 2) Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7, 225. — 3) Compt. rend. 34, 795.

Aus jeder sauren Lösung, welche phosphorsaures Calcium, oder Phosphorsäure neben einem anderen Calciumsalze enthält, wird einfach saures phosphorsaures Calcium gefällt, wenn man dieselbe durch alkalische Basen oder kohlensaure Alkalien neutralisirt, indem diese die Säure, das Lösungsmittel, unwirksam machen. Wendet man Ammoniakflüssigkeit als Fällungsmittel an und gibt man es sehr überschüssig zu der Lösung, so ist der Niederschlag, wenn die Phosphorsäure überschüssig war, das achtneuntel gesättigte Salz $Ca_4H(PO_4)_3$, wenn das Calciumsalz überschüssig war, neutrales phosphorsaures Calcium. Reicht die Menge des in der Lösung vorhandenen Kalkes nicht aus, um mit der vorhandenen Phosphorsäure achtneuntel gesättigtes Salz zu bilden, so bleibt Phosphorsäure in der Lösung zurück, natürlich als phosphorsaures Ammonium. Ist aber Kalk in hinreichender Menge, oder überschüssig vorhanden, so wird die Phosphorsäure sehr vollständig aus der Flüssigkeit entfernt. Auch aus den durch Salze vermittelten Lösungen des phosphorsauren Calciums scheidet überschüssige Ammoniakflüssigkeit neutrales phosphorsaures Calcium ab.

Gibt man zu einer Lösung von phosphorsaurem Calcium in einer Säure, nur nicht in Salzsäure, also z. B. in Salpetersäure, Essigsäure, Phosphorsäure, eine Lösung von salpetersaurem Silber und neutralisirt sie dann vorsichtig mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht der charakteristische gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silber (Ag_3PO_4); fügt man aber dann Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse hinzu, so tritt der weisse Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Calcium an die Stelle des gelben Silberniederschlags. Das geglühte einfach und zweifach saure phosphorsaure Calcium geben, in Salpetersäure gelöst, den gelben Niederschlag nicht, weil sie resp. pyrophosphorsaures und metaphosphorsaures Calcium sind, sie geben einen weissen Niederschlag. Kocht man aber die Salpetersäure-Lösung anhaltend, so gibt sie den charakteristischen gelben Niederschlag, weil dann die Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt sind. Man erhält begreiflich die Reaction auch, wenn die Umwandlung auf andere Weise, z. B. durch Glühen mit überschüssigem kohlensaurem Natrium bewerkstelligt ist.

Man benutzte früher die eben beschriebene Reaction mit Silbersalzlösung gewöhnlich, um die Phosphorsäure im phosphorsauren Calcium nachzuweisen; jetzt ist dieselbe durch das molybdänsaure Ammonium in den Hintergrund gedrängt worden. Jede saure oder angesäuerte Lösung des phosphorsauren Calciums gibt mit der Lösung des molybdänsauren Ammoniums, die charakteristische gelbe Fällung oder Färbung (siehe Phosphorsäure, auch bei Molybdän, 2. Abth., S. 374 u. 1132). Auch für diese Reaction muss eventuell die Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt werden.

Aus der Lösung des neutralen oder einfach sauren phosphorsauren Calciums in Salpetersäure, sowie aus der Lösung des zweifach sauren phosphorsauren Calciums, fällt eine Lösung von essigsaurem Blei die Phosphorsäure vollständig, als phosphorsaures Blei, wenn man die Lösung des Bleisalzes in reichlicher Menge anwendet, oder wenn man gleichzeitig eine Lösung von essigsaurem Natrium zusetzt. Man muss nämlich so viel essigsaures Blei, oder essigsaures Natrium, in die Flüssigkeit bringen,

dass alle Salpetersäure vom Bleioxyde oder vom Natron gebunden wird, dass Essigsäure an die Stelle der Salpetersäure in die Flüssigkeit kommt. Die Salpetersäure, nicht aber die Essigsäure löst phosphorsaures Blei auf. Es kann unter Umständen zweckmässig sein, die Phosphorsäure auf diese Weise vom Kalke zu trennen. Es ist immer gerathen, etwaigen grösseren Ueberschuss an Salpetersäure durch Verdampfen zu beseitigen, so weit es thunlich.

Eine Lösung von neutralem oxalsaurem Ammonium fällt aus den Lösungen des phosphorsauren Calciums in Säuren (Salpetersäure, Salzsäure), auch des sauren phosphorsauren Calciums, den Kalk vollständig als oxalsaures Calcium, wenn man dieselben vorher neutralisirt, so weit es angeht, das heisst ohne dass ein Niederschlag entsteht, dann das Fällungsmittel in reichlicher Menge zugibt und nach der Fällung die saure Reaction nochmals abstumpft. Man muss wiederum die schwächere Oxalsäure an die Stelle der stärkeren Säure bringen. Auch durch Zusatz von essigsaurem Natrium lässt sich der Zweck erreichen. Aus der vom Kalk befreiten Flüssigkeit kann die Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonium-Magnesium gefällt werden.

Gibt man zu einer Lösung von phosphorsaurem Calcium in Salzsäure, oder zu einer Lösung von saurem phosphorsaurem Calcium, Eisenchloridlösung, neutralisirt die Lösung, so weit es möglich ist, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, setzt dann eine Lösung von essigsaurem Natrium hinzu und erhitzt zum Sieden, so fällt alle Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd nieder und auch das überschüssige Eisenoxyd wird als basisch essigsaures Eisenoxyd vollständig mit abgeschieden.

Aus einer Lösung des phosphorsauren Calciums in Essigsäure, so wie aus einer von überschüssiger Säure möglichst freien Lösung desselben in Salzsäure oder Salpetersäure und einer Lösung des sauren Salzes, zu denen man essigsaures Natrium und Essigsäure und Salmiak gegeben hat, fällt eine Lösung von essigsaurem Uranyl beim Erhitzen die Phosphorsäure als phosphorsaures Uranyl-Ammonium, das geglüht pyrophosphorsaures Uranyl, $(UrO_2)_2P_2O_7$, hinterlässt (2. Abth., S. 1190). Da der Punkt der vollständigen Fällung der Phosphorsäure durch das Uransalz mittelst Blutlaugensalz zu erkennen ist, so lässt sich das Uransalz zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure im phosphorsauren Calcium benutzen.

Digerirt man phosphorsaures Calcium mit mässig verdünnter Schwefelsäure und gibt man dann starken Weingeist zu, so löst dieser Phosphorsäure und es bleibt schwefelsaures Calcium ungelöst. Dasselbe ist der Fall, wenn man das phosphorsaure Calcium in Salzsäure oder Salpetersäure löst, zu der Lösung Schwefelsäure gibt, die Salzsäure oder Salpetersäure durch Verdampfen entfernt und den Rückstand dann mit Weingeist behandelt. Man kann auf diese Weise aus jeder Lösung von phosphorsaurem Calcium den Kalk durch Schwefelsäure entfernen.

Das phosphorsaure Calcium in der Natur. — Phosphorsaures Calcium kommt in der Natur ausserordentlich verbreitet und hier und da in sehr bedeutender Menge vor. Es findet sich in allen Theilen des thierischen Organismus und zwar nicht allein in den starren und weichen Theilen, sondern auch in den Flüssigkeiten. Blut, Milch, Fleisch u. s. w. enthalten phosphorsaures Calcium und die Knochen und Zähne sind sehr

reich an demselben. In den festen Knochen beträgt der Gehalt an phosphorsaurem Calcium etwa 60 Proc., in dem Zahnbeine gegen 70 Proc., in dem Schmelze (der Glasur) der Zähne an 90 Proc. Er bleibt bei dem Verbrennen der organischen Bestandtheile des Körpers in der Asche zurück; die weissgebrannten Knochen, die Knochenerde, besteht überwiegend aus demselben; die Asche der Milch enthält an 50 Proc., die des Eigelbes über 20 Proc., die der Haare 10 bis 20 Proc., die des Eiweisses und Blutes etwa 3 Proc. phosphorsaures Calcium. Ein durch die Nahrungsmittel in den thierischen Organismus gebrachter, nicht assimilirter Ueberschuss an phosphorsaurem Calcium wird durch die festen Excremente aus dem Körper fortgeschafft. Die weissen erdigen Excremente der Hunde, welche Knochen gefressen haben, bestehen hauptsächlich aus Knochenerde; sie wurden früher unter dem Namen *Album graecum* als Medicament benutzt. Der Guano, welcher aus verwesenden Excrementen von Seevögeln besteht, ist ebenfalls reich an phosphorsaurem Calcium (siehe unten). Das in dem Körper in Folge der Reproduction überflüssig gewordene phosphorsaure Calcium wird durch den Harn beseitigt.

In den starren Theilen des thierischen Organismus, so wie in den Knochen und Zähnen ist unlösliches phosphorsaures Calcium abgelagert, in den Flüssigkeiten, so in der Blutflüssigkeit, der Milch, eben so in dem Harne, ist das phosphorsaure Calcium gelöst. Als Lösungsmittel dienen Säuren (Milchsäure, Kohlensäure), Salze und organische Stoffe. Mit den Proteinstoffen (den Eiweisskörpern, Albuminkörpern) scheint das phosphorsaure Calcium lösliche, aber auch unlösliche Verbindungen eingehen zu können.

Ob Phosphorsäure und Kalk in dem Verhältnisse vorkommen, in welchem sie neutrales, einfach saures und zweifach saures phosphorsaures Calcium bilden, oder bilden können, ist im Allgemeinen nur durch genaue Ermittelung des Verhältnisses zu entscheiden, in welchem alle vorhandenen Basen und Säuren, resp. die Metalle und Halogene zu einander stehen. Nicht einmal die Zusammensetzung der Knochenerde ist in dieser Hinsicht genau gekannt. Berzelius nahm an, dass in derselben das oben beschriebene achtneuntel gesättigte phosphorsaure Calcium enthalten sei, welches auf 8 Mol. Kalk 3 Mol. Phosphorsäureanhydrid enthält und als eine Verbindung von neutralem und einfach saurem Salze betrachtet werden kann, der Formel $Ca_3(PO_4)_2 + CaHPO_4$ entsprechend. Jetzt nimmt man an, dass in der Knochenerde neutrales Salz, $Ca_3(PO_4)_2$, enthalten sei. Mehrere ältere Chemiker fanden in manchen Knochen weniger Kalk an Phosphorsäure gebunden, als dies Salz verlangt, so dass früher angenommen wurde, dass in manchen Knochen auch einfach saures phosphorsaures Calcium enthalten sei. Man muss sich erinnern, dass in der Knochenerde neben phosphorsaurem Calcium auch kohlensaures Calcium vorkommt; fällt man daher eine Lösung von Knochenerde in Salzsäure durch Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, so muss alle Phosphorsäure als neutrales phosphorsaures Calcium abgeschieden werden, auch wenn die Knochenerde einfach saures phosphorsaures Calcium enthielt. Es ist also erforderlich, das Verhältniss zu ermitteln, in welchem Calcium, Magnesium, Natrium zur Phosphorsäure, Kohlensäure und zum Fluor stehen, will man erfahren, ob in der Knochenerde neutrales oder einfach saures phosphorsaures Calcium vorhanden ist.

Nach den neuesten Untersuchungen von Aeby[1]) enthalten die Knochen eine Verbindung von neutralem phosphorsaurem Calcium mit kohlensaurem Calcium, $3\,Ca_3(PO_4)_2\,CaCO_3$, neben beigemischtem kohlensaurem Calcium. Das frische und fossile Elfenbein enthält dagegen nach Aeby eine Verbindung, $6\,Ca_3(PO_4)_2\,CaCO_3, Ca(OH)_2, 4\,H_2O$, der Zahnschmelz nur neutrales Calciumphosphat. Glüht man fossile Knochen oder fossiles Elfenbein, in denen alles Organische zerstört ist, so entweicht bei 200° das Krystallwasser, bei 250 bis 450° die Kohlensäure des mit dem Phosphate verbundenen Carbonats und bei Glühhitze die Kohlensäure des beigemischten Carbonats. Beim Befeuchten mit kohlensaurem Ammonium nimmt nur der Kalk des letzteren Kohlensäure auf und es ist dann in der sowohl aus Elfenbein als aus Knochen erhaltenen Masse $3\,Ca_3(PO_4)_2, CaO$ enthalten. Es bedarf jedoch noch weiterer Untersuchungen, ob die von Aeby durch Analyse fossiler Knochen erhaltenen Resultate auch auf die frischen Knochen ausgedehnt werden dürfen. Die Analyse von Knochen, von älteren und neueren Chemikern ausgeführt, ergab:

	1. Menschenknochen	2. Ochsenknochen	3. Menschenknochen feste	3. Menschenknochen schlammige
$Ca_3(PO_4)_2$ (nebst $CaFl_2$)	53·04	57·35	58·23	42·82
$CaCO_3$	11·30	3·85	8·35	19·37
$Mg_3(PO_4)_2$	1·16	2·05	1·03	1·00
Lösliche Salze (Kochsalz, Natron)	1·20	3·45	0·92	0·99
Organisches	33·30	33·30	31·47	35·82

	4. Ochsenknochen	5. Hammelknochen	6. Menschenknochen
$Ca_3(PO_4)_2$ (nebst $CaFl_2$)	58·30	62·70	60·13
$CaCO_3$	7·07	7·00	6·36
$Mg_3(PO_4)_2$	2·09	1·59	1·23
CaO	1·96	2·17	1·81
Lösliche Salze (Kochsalz, Natron)	—	—	—
Organisches	30·58	26·54	30·47

1 und 2 sind von Berzelius, 3 und 4 von v. Bibra, 5 und 6 von Heintz analysirt.

Die Zusammensetzung der Knochenerde ist nach Heintz:

	Ochsenknochen	Hammelknochen	Menschenknochen
$Ca_3(PO_4)_2$	83·07	84·39	85·62
$CaCO_3$	10·07	9·42	9·06
$Mg_3(PO_4)_2$	2·98	2·15	1·75
$CaFl_2$	3·88	4·05	3·57

Eine Concretion, welche sich beim Stör im Caspischen Meere häufig in der Nähe der Nieren bildet, der sogenannte Belugenstein ist nach Wöhler[2]) $CaHPO_4 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **5**, 308; **6**, 169; **7**, 37; **9**, 469; **10**, 408; Wibel, J. pr. Chem. [2] **9**, 113; Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 555. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **51**, 437.

Der thierische Organismus der Pflanzenfresser entnimmt das phosphorsaure Calcium, oder Calciumsalze und Phosphorsäuresalze zur Bildung desselben, der vegetabilischen Nahrung und dem Wasser (Trinkwasser), und begreiflich stammt auch das phosphorsaure Calcium der Fleischfresser aus diesen Quellen. Die Asche der Pflanzen enthält Phosphorsäure, an Kalk und andere Basen (Magnesia, Alkalien) gebunden, und meistens fehlt auch kohlensaures Calcium darin nicht, herrührend von Calciumsalzen organischer Säuren. Die Asche gewisser Theile mancher Pflanzen ist sogar reich an Phosphorsäuresalzen zu nennen (Getreidesamen, Hülsenfrüchte), während die Asche anderer Theile reich an kohlensaurem Calcium ist (Stroh der Hülsenfrüchte). Auch durch Kartoffeln, durch Rüben und durch Heu gelangen Phosphorsäure und Kalk in den thierischen Organismus, und sollte es an Kalk fehlen, so liefert diesen das kalkhaltige Wasser. In dem Holze der *Tectonia grandis*, einem Baume des indischen Archipels, hat man das Kalksalz, $CaHPO_4 + 2H_2O$, krystallinisch gefunden.

Die Pflanzen entnehmen das phosphorsaure Calcium, oder die Phosphorsäure und den Kalk, der Ackerkrume. Kleine Mengen von phosphorsaurem Calcium (nebst phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde) fehlen niemals in der Ackererde, überhaupt in der lockeren oberen Erdschicht, ebenso wie kohlensaures Calcium und schwefelsaures Calcium darin fast immer vorhanden sind. Auch die festen Gesteine der jüngeren Formation, z. B. der Muschelkalk, Kalktuff und der Mergel enthalten häufig phosphorsaures Calcium.

Aus der porösen Erdschicht gelangt phosphorsaures Calcium durch Vermittelung der Kohlensäure und von Salzen ins Wasser. In sehr vielen Brunnenwassern und Quellwassern, so wie im Flusswasser und Meerwasser kommt phosphorsaures Calcium, allerdings nur in sehr geringer Menge, neben kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium vor [1]).

Die Abstammung des phosphorsauren Calciums (überhaupt der Phosphorsäure) der Ackererde und der festen Gesteine der sedimentären Formation ist nicht zweifelhaft. In der ältesten Formation, dem sogenannten Urgebirge, kommt das Mineral Apatit vor, welches eine Verbindung von neutralem phosphorsaurem Calcium mit Fluorcalcium und Chlorcalcium ist, der Formel $3Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$ oder $+ CaFl_2$ [oder $Ca_3(PO_4)_2 + CaPO_4CaFl$] entsprechend. Bei der Zertrümmerung und Zersetzung des ältesten Gebirges wurde auch der Apatit zertrümmert und zersetzt, die Producte der Veränderung und Umwandlung gelangten in das ältere sedimentäre (geschichtete) Gebirge und aus diesem kam das phosphorsaure Calcium auf gleiche Weise in das jüngere Gebirge, schliesslich in die oberste Erdschicht. Es ist möglich, dass das bei der Zersetzung der Feldspath-Gesteine entstandene kieselsaure Alkali sich mit dem phosphorsauren Calcium des Apatits zu kieselsaurem Calcium und phosphorsaurem Alkali umsetzte und dass letzteres die Phosphorsäure an den Kalk

[1]) Ehe die analytische Chemie so ausgebildet war, wie sie es jetzt ist, vermochte man die kleinen Mengen von Phosphorsäure in der Ackererde und im Wasser nicht nachzuweisen; man schloss daher, dass die Pflanzen (in deren Asche die weit grössere Menge von Phosphorsäure leicht zu erkennen war) die Phosphorsäure in ihrem Organismus erzeugten, schloss also auf eine Umwandlung der Elemente. Seitdem wir im molybdänsauren Ammonium ein höchst empfindliches Reagens auf Phosphorsäure in sauren Lösungen haben, ist es leicht, die Phosphorsäure sowohl in der Ackererde als auch im Wasser nachzuweisen.

der Calciumsalze der Wässer abgab. Das so gebildete phosphorsaure Calcium konnte, aufgeschlämmt oder von der Kohlensäure des Wassers gelöst, überall hingeführt werden.

Die Pflanzen, welche sich auf der Erde einfanden, als die Temperatur es zuliess, concentrirten gleichsam das phosphorsaure Calcium der pflanzentragenden Erdschicht in ihrem Organismus, und hinterliessen es, einer neuen Vegetation zugänglicher, bei dem Verwesen, entliessen es, wenn sie in fossile Kohlen (Steinkohlen, Braunkohlen) umgewandelt wurden. Weder die Asche der Steinkohlen, noch die der Braunkohlen enthält eine beachtenswerthe Menge von phosphorsaurem Calcium, überhaupt von Phosphorsäuresalzen, es muss also bei der Bildung dieser fossilen Kohlen phosphorsaures Calcium in ausserordentlicher Menge vom Wasser aufgenommen und weggeführt worden sein. Auch noch jetzt ist bei der Bildung des Torfs dies Austreten des phosphorsauren Calciums wahrzunehmen.

Eine weitere Concentration, Anhäufung, des phosphorsauren Calciums erfolgte, als Thiere auf der Erde sich einfanden. Die festen Excremente mancher Thiere sind reich an phosphorsaurem Calcium und der unverwesliche Theil der Knochen ist ja vorzugsweise phosphorsaures Calcium.

Hier und da auf der Erde finden sich Ansammlungen, Lager von phosphorsaurem Calcium, welche ihre Entstehung den im Vorstehenden besprochenen Processen verdanken. In diesen Ablagerungen ist das phosphorsaure Calcium niemals ausschliesslich vorhanden, sondern gemengt mit kohlensaurem Calcium, Thon, Bergart u. s. w. Manche dieser Ablagerungen geben sich durch ihren Gehalt an Fluorcalcium als solche zu erkennen, welche in directer Beziehung zu Apatit stehen und unmittelbar von Apatit abgeleitet werden können, während das phosphorsaure Calcium anderer gewiss von dem Organismus untergegangener Pflanzen und Thiere abstammt.

In Spanien hat die Provinz Estremadura ausgedehnte Lager von phosphorsaurem Calcium, von Phosphorit, wie er genannt wird. Er findet sich bei dem Städtchen Truxillo, ist ganz weiss und besteht aus fast reinem phosphorsaurem Calcium. Das Lager wird von einem englischen Handelshause, welches dasselbe von der spanischen Regierung gekauft, ausgebeutet. Bei Logrosan, dem schon seit längerer Zeit bekannten Fundorte, füllt der Phosphorit, als Felsmasse, einen Gang im Thonschiefer aus. Er enthält 55 bis 63 Proc. phosphorsaures Calcium, neben Thon, Eisenoxyd und einer bedeutenden Menge Fluorcalcium und wird seit 1872 in grösserer Menge über Hamburg importirt. Bei Montanchez und Carceres kommt Phosphorit von faseriger Textur in der Kreideformation, besonders im Quadersandstein vor und bildet hier unerschöpfliche Lager. Der vom ersteren Fundorte enthält 85 Proc. phosphorsaures Calcium, 10 Proc. kohlensaures Calcium, 5 Proc. Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser; der vom zweiten Fundorte enthält 50 bis 70 Proc. phosphorsaures Calcium, 4 bis 5 Proc. Eisenoxyd, 21 bis 47 Proc. in Säuren unlöslichen, kieseligen Rückstand (Roman de Luna).

In Deutschland findet sich Phosphorit namentlich in grossen Massen im Lahnthale. Sehr bekannt ist der Phosphorit oder Osteolith[1]) von

---

[1]) Das phosphorsaure Calcium jüngerer Bildung unterscheidet man wohl als Osteolith von dem Phosphorit; eine strenge Grenze ist aber nicht gezogen.

Amberg in Baiern. Er kommt nesterweise im Jurakalke, in nierenförmigen stalaktitenartigen Massen vor, ist strahlig faserig, leicht zerreiblich und enthält etwa 80 Proc. phosphorsaures Calcium, neben Bergart, Eisenoxyd, etwas kohlensaures Calcium, Fluorcalcium u. a. — Im Kratzer Berge bei Friedland in Böhmen findet sich Phosphorit oder Osteolith in zolldicken, erdigen, schneeweissen Lagen zwischen Basaltsäulen; er enthält etwa 75 Proc. phosphorsaures Calcium, 25 Proc. Kieselsäure, Thonerde, kohlensaures Calcium und Wasser. — Bei Honnef in der Nähe von Bonn wird Phosphorit in Trachytconglomeraten angetroffen, bei Bonn liegt ein Lager von Phosphorit oder Osteolith im Dolerit. Dass hiermit die Zahl der Fundorte nicht erschöpft ist, brauchte wohl kaum gesagt zu werden.

Lose knollige Massen, welche wesentlich aus phosphorsaurem Calcium bestehen, oder reichlich von diesem enthalten, sind sehr verbreitet im Lias, in der Kreide, im Londonthon. Interessant ist das Vorkommen derselben in dem Eisensteinlager (Bohnerzlager) von Ilsede und Bodenstedt (Hannover und Braunschweig). Man glaubte lange, die Knollen (von Nussgrösse bis Faustgrösse) seien Eisenstein; sie enthalten etwa 65 Proc. phosphorsaures Calcium, 10 Proc. kohlensaures Calcium, etwas Eisenoxyd, das Uebrige ist in Säuren Unlösliches. In vielen Fällen sind derartige Knollen fossile Excremente, das *Album graecum* knochenfressender Thiere (von Hyänen, Sauriern u. s. w.), man nennt sie dann Koprolithen.

Der Guano der Chincha-Inseln, der Peru-Guano, besteht bekanntlich aus den durch die Zeit veränderten Excrementen von Seevögeln; er enthält eine Reihe in Wasser löslicher Ammoniumsalze, organischer und anorganischer Säuren und etwa 25 Proc. phosphorsaures Calcium. In dem Guano von manchen Fundorten, so dem von der Baker-Insel und der Jarvis-Insel (im Stillen Ocean) sind die in Wasser löslichen Salze durch Regenwasser oder Meeresfluthen so weit ausgezogen, dass der Gehalt an phosphorsaurem Calcium bis zu 75 Proc. sich erhöht hat. Auf einigen kleinen westindischen Inseln, namentlich auf Sombrero, kommt ein dem Kalktuff ähnliches, sehr festes Gestein vor, das 65 Proc. phosphorsaures Calcium, 17 Proc. phosphorsaure Thonerde, etwa 5 Proc. kohlensaures Calcium enthält. Es führt den Namen Sombrero-Phosphat oder Sombrerit, wird von Einigen für einen fossilen, durch vulcanische Thätigkeit veränderten Guano gehalten, von Anderen für ein vulcanisches Erzeugniss.

Trümmer von fossilen Knochen werden hier und da in bedeutender Menge gefunden, bald grössere, bald kleinere, bisweilen sandartige, bald lose, bald durch ein Bindemittel zusammengekittete (Knochenbreccie). Der *crag* an der Ostküste Englands (Norfolk, Suffolk, Essex) enthält neben fossilen Muscheln Knochenüberreste vom Elephanten, vom Rhinoceros, vom Ochsen u. a. Das *falun*, der Muschelgrus des Loire-Beckens (Frankreich) und namentlich in der früheren Touraine hat ähnliche Beschaffenheit.

Auch als Versteinerungsmittel, zur Bildung von Pseudomorphosen, hat das phosphorsaure Calcium gedient; man hat fossiles Holz gefunden, das wesentlich aus phosphorsaurem Calcium besteht, auch Korallen, in denen anstatt kohlensaurem Calcium phosphorsaures Calcium vorhanden ist.

Die Wichtigkeit der Ansammlungen, Ablagerungen von phosphorsaurem Calcium wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Das natürliche phosphorsaure Calcium als Düngemittel. — Wenn der Landwirth seinem Acker durch die Cultur von Pflanzen, welche bedeutende Mengen von Phosphorsäuresalzen aufnehmen, z. B. von Weizen (Getreide überhaupt), von Hülsenfrüchten, von Zuckerrüben, alljährlich bedeutende Mengen von Phosphorsäure entzieht, die Phosphorsäure in den Bodenproducten, in der Milch, in dem Viehe verkauft und nicht für Ersatz sorgt, so muss der Acker unfähig werden, reichliche Ernten der erwähnten Pflanzen zu liefern. Vermag der Landwirth den Ersatz nicht selbst durch die Art und Weise der Bewirthschaftung seines Gutes zu beschaffen, z. B. nicht dadurch, dass er Heu von nicht gedüngten Wiesen verfüttert oder Futter ankauft und so hinreichend Stalldünger gewinnt, durch welchen die Phosphorsäure in erforderlicher Menge dem Acker wieder zugeführt werden kann, so hat er für Ersatz auf anderem Wege zu sorgen, nämlich durch den Ankauf von Stalldünger oder von künstlichem Dünger, der reich ist an Phosphorsäure [1]). Alle derartigen künstlichen Düngemittel enthalten die Phosphorsäure als phosphorsaures Calcium. Knochenmehl, gemahlene Knochen sind schon seit langer Zeit für den Zweck benutzt worden; Kirchhöfe und Schlachtfelder wurden durchwühlt, um die Knochen dazu zu gewinnen; später kam der pulverige Abfall von der Bereitung der Knochenkohle hinzu, dann der Peru-Guano und in neuerer Zeit hat sich nun auch die Aufmerksamkeit den natürlichen Ablagerungen und Ansammlungen von phosphorsaurem Calcium, den Phosphoriten oder Osteolithen, den Koprolithen u. s. w. zugewandt und sind Sombrero-Phosphat, Baker-Guano u. s. w. der Landwirthschaft dienstbar gemacht worden. Wie die Natur unermessliche Mengen von Kohlenstoff in den Steinkohlen und Braunkohlen im Inneren der Erde abgelagert hat, durch dessen Verbrennung zu Kohlensäure eine Vermehrung der Vegetation in der Jetztzeit ermöglicht wird (2. Abth., S. 77), so hat sie auch, in weiser Fürsorge für das künftige Menschengeschlecht, ausserordentliche Massen von phosphorsaurem Calcium abgelagert.

Das phosphorsaure Calcium der Phosphorite, Osteolithe, der Koprolithe u. s. w. ist neutrales Salz; auch die Guano enthalten meist dieses Salz, nur in dem Jarvis- und Baker-Guano hat man zugleich einfach saures Salz gefunden [2]). Immer ist also in den natürlichen Phosphaten und in dem Guano das phosphorsaure Calcium als unlösliches Salz vorhanden, wie in den Knochen. Schon oben wurde gesagt, dass das Wort unlöslich nicht im strengsten Sinne, sondern im üblichen Sinne zu nehmen sei, ferner, dass die Löslichkeit des neutralen und einfach sauren phosphorsauren Calciums, durch Kohlensäure, durch Salze, durch organische Stoffe erhöht werde. Danach kann also das durch Knochenmehl, Guano, Phosphorit u. s. w. in den Boden gebrachte phosphorsaure Calcium, namentlich mittelst der in dem Boden, bei der Verwesung organischer Stoffe entstehenden Kohlensäure und Ammoniumsalze, den Pflanzen zugeführt werden. Es ist aber auch hervorgehoben worden, dass die Löslichkeit des phosphorsauren Calciums in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr abhängig sei von dem

[1]) Wenn hier auch nur von der Phosphorsäure die Rede ist, so gilt das Gesagte begreiflich doch auch für die anderen Nahrungsmittel der Pflanzen, z. B. für das Kali und für die stickstoffliefernden Stoffe (Ammoniak und Salpetersäure). — [2]) Hague, J. f. pr. Chem. 89, 99: Ueber die Inseln des Stillen Oceans, welche den an Phosphaten reichen Guano liefern.

Cohäsionszustande und dem Grade der Zertheilung desselben. Künstlich bereitetes, eben gefälltes, neutrales und einfach saures phosphorsaures Calcium wird von kohlensäurehaltigem oder Ammoniumsalze enthaltendem Wasser leicht, wenn auch nicht in bedeutender Menge aufgenommen; auf das phosphorsaure Calcium des Knochenmehls und des Peru-Guanos wirkt solches Wasser schon weit weniger ein, auf Phosphorit, Sombrero-Phosphat fast gar nicht, wenn sie nicht sehr fein gepulvert sind. Es ist daher der Fall denkbar und möglich, dass eine Ackererde phosphorsaures Calcium in sehr reichlicher Menge enthält und dass dadurch die Fruchtbarkeit der Erde doch nicht erhöht wird. Eine noch so reichliche Düngung mit Phosphorit, Sombrero-Phosphat und ähnlichen, ja mit Knochenerde (Beinschwarz), erweist sich als unwirksam, oder doch sehr wenig wirksam, wenn dieselben nicht in feinster Zertheilung zur Anwendung kommen.

Man hatte zuerst in England den guten Gedanken, das neutrale resp. einfach saure phosphorsaure Calcium der Knochen und der Knochenerde (der Knochenkohle) durch Umwandlung in lösliches saures phosphorsaures Calcium den Pflanzen zugänglich zu machen. Da sich das Fabrikat als ein sehr kräftiges Düngemittel erwies, nahm man diese Umwandelung auch bei den aufgefundenen mineralischen Phosphaten vor, die ohne weiteres als Düngemittel nicht brauchbar waren, und jetzt kommt sie sogar bei dem Peru-Guano zur Anwendung. Die Umwandlung geschieht sehr leicht durch Behandeln mit Schwefelsäure, auch wohl unter Mitwirkung von Salzsäure. Diese Säuren entziehen dem unlöslichen phosphorsauren Calcium einen Theil des Kalkes, so entstehen schwefelsaures Calcium, resp. Chlorcalcium und saures phosphorsaures Calcium. In dem Handel führen die so erzielten Fabrikate den Namen Superphosphat oder saures phosphorsaures Calcium.

Die zur Verarbeitung auf Superphosphat bestimmten Phosphate müssen, wenn sie dicht und fest sind, fein gepulvert werden. Dies geschieht durch Zermahlen oder durch Zerdrücken mittelst rollender Läufer, nach eventueller vorläufiger Zerkleinerung durch Zerschlagen u. s. w. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure (resp. und Salzsäure) richtet sich begreiflich nach dem Gehalte der Phosphate an Calciumverbindungen, namentlich an phosphorsaurem Calcium und kohlensaurem Calcium.

Der Grad der Verdünnung der Säure ist davon abhängig, ob die Phosphate wasserfrei oder wasserhaltig sind und wie viel Wasser sie enthalten. Man berücksichtige, dass das entstehende schwefelsaure Calcium 2 Mol. Wasser bindet und dass auch das saure phosphorsaure Calcium 1 Mol. Wasser enthält. Die nach der Behandlung der Phosphate mit der Säure resultirende Masse ist, wenn die Säure in gehöriger Menge und von passender Concentration angewandt wurde, feucht, dickbreiig, wird aber nach einigen Tagen, durch Bindung des Wassers, trocken. Wenn eine Schwefelsäurefabrik vorhanden ist, nimmt man gewöhnlich Kammersäure; es kann dann aber erforderlich sein, das Fabrikat nachträglich in Pfannen auszutrocknen. Bei dem Zusetzen der Säure zu den Phosphaten muss man tüchtig mit eisernen Krücken durcharbeiten und die Operation muss in Räumen oder Behältern vorgenommen werden, aus denen die auftretenden Gase abziehen, ohne die Arbeiter und die Umgebung zu belästigen. Aus Phosphaten, welche Fluorcalcium enthalten, entwickelt sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure Fluorwasserstoff, und wenn man die

Phosphate erst mit Salzsäure und dann mit Schwefelsäure behandelt, so tritt Chlorwasserstoffsäuregas in reichlicher Menge auf.

Bei denjenigen Superphosphaten, worin das saure phosphorsaure Calcium den wesentlichen Bestandtheil ausmacht, steht der Handelswerth im Verhältnisse zu dem Gehalte an dem sauren Salze. Man gibt indess fast nie den Gehalt an saurem Salze an, sondern die Menge von Phosphorsäure, welche als saures Salz beim Behandeln mit Wasser in Lösung geht, den Gehalt an löslicher Phosphorsäure. Knochenkohle-Superphosphat, Baker-Guano-Superphosphat, Sombrero-Superphosphat, Estremadura-Superphosphat, enthalten 12 bis 20 Proc. lösliche Phosphorsäure. Phosphorite, welche reich an kohlensaurem Calcium, Eisenoxyd und Thonerde sind, eignen sich nicht gut zur Darstellung von Superphosphat, einerseits deswegen, weil sie mehr Säure verbrauchen, andererseits weil das lösliche phosphorsaure Calcium allmälig durch die Einwirkung des unveränderten neutralen Phosphats, des Eisenoxyds u. s. w. wieder theilweise unlöslich wird (Zurückgehen der Phosphorsäure, S. 588). Sind in den Superphosphaten neben der löslichen Phosphorsäure noch andere als Düngemittel werthvolle Körper vorhanden, z. B. Kaliumsalze, Ammoniumsalze, stickstoffhaltige organische Substanzen, so müssen natürlich auch diese bei der Werthbestimmung in Anschlag gebracht werden. Das zuerst von Ohlendorff u. Comp. in Hamburg aus Peru-Guano bereitete sogenannte ammoniakalische Superphosphat enthält 10 Proc. lösliche Phosphorsäure, 11 Proc. Stickstoff in organischen Substanzen und Ammoniumsalzen, und einige Procente Kaliumsalze.

Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit der Superphosphate als Düngemittel und dem wirklich enormen Verbrauche derselben ist ein Verfahren, die Menge der löslichen Phosphorsäure in denselben leicht und schnell zu bestimmen, im höchsten Grade erwünscht. Ein solches Verfahren ist die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst einer Lösung von essigsaurem Uranyl (s. Phosphorsäure, 2. Abth., S. 391). Man verfährt dazu in folgender Weise:

10 g des gut gemischten Superphosphats werden mit wenig Wasser verrieben und nach und nach in eine Halbliterflasche gespült; dann wird die Flasche bis zur Marke mit Wasser gefüllt, der Inhalt gut durchgeschüttelt und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas filtrirt. 50 ccm des Filtrats, entsprechend 1 g Superphosphat, werden hierauf mit 50 ccm Wasser und 10 ccm einer sauren Lösung von essigsaurem Natrium vermischt, welche im Liter 100 g essigsaures Natrium und 100 g verdünnte Essigsäure (2. Abth., S. 391) enthält. Auf Zusatz dieser Lösung scheidet sich etwa vorhandenes phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde ab. Die Menge derselben darf nur gering sein, wenn die Titration überhaupt anwendbar sein soll, jedenfalls weniger, als 1 Proc. vom Gewichte des Superphosphats. Zu der in einem passenden Schälchen oder Becherglase nahezu zum Sieden erhitzten Mischung lässt man nun unter Umrühren die Uranlösung, deren Bereitung 2. Abth., S. 391 angegeben ist, aus der Bürette hinzufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, zu einem Tropfen einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalze gebracht, eine schwache Bräunung hervorruft. Zu dieser Prüfung befinden sich Tropfen der Blutlaugensalzlösung (oder festes, gepulvertes Blutlaugensalz) auf einem Porcellanteller.

Beim ersten Versuche, welcher nur ein annäherndes Resultat geben soll, setzt man von der Uranlösung zwischen jeder Prüfung anfangs stets 2 ccm, später gegen das Ende des Versuchs 1 ccm auf einmal zu, bis ein Ueberschuss vorhanden ist; beim zweiten Versuche setzt man die zur Ausfällung der Phosphorsäure ungefähr nöthige Menge auf einmal zu und titrirt dann vorsichtig zu Ende, indem man nach jedem Zusatze von 0·2 ccm die Prüfung vornimmt. Durch einfache Rechnung ergibt sich der Gehalt an Phosphorsäure. Man multiplicirt nämlich die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Uranlösung mit 0·005, dem Wirkungswerthe der Lösung, und erhält so den Gehalt in Grammen, woraus der Procentgehalt ohne Weiteres folgt. Es ist zweckmässig, beim zweiten Versuche die ungefähr nöthige Menge zu der noch kalten Flüssigkeit hinzuzusetzen, weil sich sonst aus der essigsauren Lösung etwas phosphorsaures Calcium ausscheiden kann. Um diese Ausscheidung sicher zu vermeiden, lässt Fresenius zu einem gemessenen Volum siedend heisser Uranlösung so lange von der Phosphorsäurelösung hinzufliessen, bis alles Uran gefällt ist, d. h. bis mit Blutlaugensalzlösung gerade keine Reaction mehr eintritt [1]).

Um den Fehler zu vermeiden, der aus dem ungelösten Schlamme auf das Volum der Flüssigkeit übergeht, kann man nach Mohr [2]) genau 500 ccm Wasser abmessen, damit die 10 g Superphosphat zerreiben und das Ganze in die Flasche zurückspülen. Man macht dann an der jetzt etwas höher liegenden Oberfläche der Flüssigkeit ein Hülfszeichen auf gummirtes Papier mit der Bezeichnung „10 g Superphospat", welche Marke dann für fernere Analysen gilt. Kubel zerreibt zu demselben Zwecke 6 g Superphosphat, spült dieselben in eine Flasche, welche bis zur Marke 303 ccm (statt 300 ccm) fasst, füllt bis zu dieser Marke auf und wendet zu jeder Titration 25 ccm, entsprechend 0·5 g, Superphosphat, an [3]).

Beispiel. 10 g Superphosphat aus Knochenkohle wurden auf beschriebene Weise mit Wasser auf 500 ccm gebracht. 50 ccm des Filtrats mit 50 ccm Wasser und 10 ccm der Lösung von essigsaurem Natrium versetzt, gebrauchten beim ersten Versuche 26 ccm, beim zweiten und dritten Versuche 24·6 ccm Uranlösung, von welcher 1 ccm 0·005 g Phosphorsäure entsprach. Die Menge der löslichen Phosphorsäure betrug daher in 1 g des Superphosphats $24{\cdot}6 \times 0{\cdot}005 = 0{\cdot}123$ g oder 12·3 Proc.

Die Superphosphate verlieren, wie schon oben erwähnt, mit der Zeit einen Theil der löslichen Phosphorsäure, indem theils vorhandenes Eisenoxyd auf das zweifach saure Salz einwirkt, theils noch unverändertes neutrales Calciumsalz mit dem zweifach sauren Salze unlösliches, einfach saures Salz bildet und auch noch unaufgeklärte Ursachen mitwirken. Man nennt dies das Zurückgehen der Superphosphate. Da diese zurückgegangene Säure jedoch leichter resorbirt wird als die des neutralen unveränderten Calciumphosphats, so ist es für den Fabrikanten wünschenswerth, eine Methode angewandt zu sehen, wodurch diese zurückgegangene Säure für sich bestimmt werden kann. Versuche von Fresenius ergaben als bestes, wenn auch nicht vollständig genügendes Scheidungsmittel das citronensaure

---

[1]) Fresenius, Neubauer und Luck, Zeitschr. anal. Chem. **10**, 147. — [2]) Titrirmethoden 5. Aufl., S. 494. — [3]) Vergl. die vierte Aufl. dieses Buches, S. 565.

Ammonium, welches von den in einem Phosphorit enthaltenen 32 Proc. P_2O_5 nur 0·54 Proc. löste, dagegen von den in gefälltem phosphorsaurem Calcium enthaltenen 40·33 Proc. P_2O_5 38·42 Proc. löste. 2 g Superphosphat werden mit kaltem Wasser in einem Mörser zerrieben und der Schlamm so lange ausgezogen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, also alle lösliche Phosphorsäure entfernt ist. Den ungelösten Rückstand bringt man vom Trichter mit Hülfe einer Spritzflasche in ein Becherglas und digerirt $1/2$ Stunde lang mit 100 ccm einer Lösung von citronensaurem Ammonium von 1·09 specifischem Gewichte bei 30 bis 40^0, filtrirt und wäscht den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von citronensaurem Ammonium. Das Filtrat wird dann in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand unter Zusatz von kohlensaurem Natrium und etwas Salpeter geglüht und die Phosphorsäure in der erhaltenen Salzmasse mit molybdänsaurem Ammonium bestimmt. Nach Mohr kann man statt des citronensauren Ammoniums auch starke Essigsäure anwenden, wobei das lästige Eindampfen und Glühen zur Zerstörung der organischen Substanz wegfällt.

Bei der Analyse der Phosphorite wird die Phosphorsäure am besten gewichtsanalytisch bestimmt, da die Urantitrirung durch den Gehalt an Eisenoxyd leicht ungenau wird. Soll nur die an Kalk gebundene Phosphorsäure bestimmt werden, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 3 g feines Phosphoritpulver werden in mit Ausguss versehenen Schälchen mit reiner Salzsäure erwärmt, wobei sich Alles bis auf den Quarz löst, und dann eine etwas mehr als genügende Menge oxalsaures Ammonium hinzugefügt. Man lässt einige Zeit kochen und setzt dann essigsaures Natrium hinzu, wodurch das oxalsaure Calcium vollständig und das Eisenoxyd mit der entsprechenden Menge Phosphorsäure gefällt wird. Es wird dann in eine 300 Cubikcentimeter-Flasche filtrirt, das Filter vollständig ausgewaschen und bis an die Marke verdünnt. 100 ccm = 1 g Phosphorit bringt man in ein Becherglas, übersättigt eben mit Ammoniak und fällt dann mit Magnesiumgemisch (2. Abth., S. 376). Das abgeschiedene phosphorsaure Ammonium-Magnesium wird nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und aus dem Gewichte des pyrophosphorsauren Magnesiums die Phosphorsäure berechnet.

Soll auch die an Eisenoxyd und Thonerde gebundene Phosphorsäure bestimmt werden, so wendet man am besten die Molybdänsäuremethode an. Dieselbe ist, wenn auch umständlich, doch sehr genau und gilt im Allgemeinen als Normalmethode [1]). Man löst 0·5 g des fein gepulverten Phosphorits in einer Kochflasche mit Hülfe von 8 ccm Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade und verdampft in einer Porcellanschale ebenfalls auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit 2 ccm Salzsäure, fügt nach einiger Zeit 12 ccm Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewichte hinzu, verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat und Waschwasser im Wasserbade fast zur Trockne, löst den Rückstand in 5 ccm Salpetersäure und fällt in einem Becherglase mit einem grossen Ueberschusse einer sauren Lösung von molybdänsaurem Ammonium (2. Abth., S. 374). Da die Phosphorite 25 bis 35 Proc. Phosphorsäure enthalten, so muss man von vornherein 150 bis 200 ccm einer

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 6, 403.

fünfprocentigen Molybdänsäurelösung hinzusetzen. Nach zwölfstündigem Stehen an einem etwa 100° warmen Orte giesst man etwas von der klaren Flüssigkeit ab und fügt ein gleiches Volum Molybdänsäurelösung hinzu. Bleibt sie vollkommen klar, so ist die Fällung vollendet; trübt sie sich aber, so setzt man mehr Molybdänsäurelösung hinzu und lässt noch einen Tag stehen. Der gelbe Niederschlag wird auf ein Filtrum gebracht, mit einer Flüssigkeit ausgewaschen, die in 100 Thln. aus 5 Molybdänsäurelösung, 20 Salpetersäure und 80 Wasser besteht, ausgewaschen und dann in gewöhnlichem Ammoniak von 0·96 specifischem Gewicht gelöst. Nachdem das Filter mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen ist, wird etwas Salzsäure zu dem Filtrate hinzugefügt, um den grossen Ueberschuss des Ammoniaks wegzunehmen, doch so, dass die Flüssigkeit völlig klar bleibt, und dann mit Magnesiumgemisch gefällt. Das phosphorsaure Ammonium-Magnesium wird dann wie vorhin angegeben behandelt.

Soll die Phosphorsäure des Phosphorits durch Titration bestimmt werden, obgleich diese Methode weniger genau ist, so wird zu der sauren Lösung etwas Citronensäure hinzugefügt, welche die Ausfällung des Eisens verhindert. Nach P. Graeser[1]) verfährt man an der Lahn allgemein in folgender Weise: 5 g des sehr fein gepulverten Phosphorits werden in einer bedeckten Platinschale so lange geglüht, bis die Masse zusammengebacken ist, nach dem Erkalten in einer Reibschale mit 10 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure angerührt, bis ein steifer Brei entstanden ist, und dieser mit Schwefelsäure und Wasser (im Ganzen etwa 100 bis 110 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure) in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült. Unter öfterem Umschütteln und Abspritzen der an der Glaswandung haftend gebliebenen Theilchen lässt man 4 Stunden lang stehen, füllt dann bis zur Marke auf, filtrirt durch ein Faltenfilter und pipettirt 50 ccm = 1 g Phosphorit zur Titration. Diese werden mit 4 bis 5 Tropfen Citronensäurelösung versetzt, mit Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag in Essigsäure gelöst, mit 10 ccm der Lösung von essigsaurem Natrium versetzt und wie oben angegeben mit Uranlösung titrirt.

Die Analyse von Knochenerde und Knochenmehl ist sehr einfach. Von dem letzteren wird eine gewogene Menge geglüht, bis weisse Asche zurückbleibt, diese in Salzsäure oder in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag mit Essigsäure aufgenommen und dann mit Uranlösung titrirt. Die gewichtsanalytische Bestimmung wird wie bei Phosphorit angegeben ausgeführt. Die Analyse von Guano ist im Wesentlichen dieselbe wie die des Knochenmehls, doch ist es bei der Veraschung zweckmässig, etwas kohlensaures Natrium und chlorsaures Kalium zuzusetzen, damit kein pyrophosphorsaures Salz entsteht, das bei allen Methoden zu Irrthümern Veranlassung geben würde.

Pyrophosphorsaures Calcium. — Beim Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und pyrophosphorsaurem Natrium scheidet sich ein weisser Niederschlag von pyrophosphorsaurem Calcium aus, der von einem Ueberschusse des Natriumsalzes nicht gelöst wird. Löst man denselben in Wasser, das mit schwefliger Säure gesättigt ist, und erwärmt man die Lösung, so entstehen in dem Maasse, als die schweflige Säure entweicht,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 9, 355. Vergl. die Methode von Birnbaum und Chojnacki, daselbst, S. 203.

krystallinische Rinden des Salzes, welche lufttrocken der Formel $Ca_2P_2O_7 + 4H_2O$, bei 100° C. getrocknet der Formel $2Ca_2P_2O_7 + 3H_2O$ entsprechen. Bei 110° C. getrocknet ist das Salz $Ca_2P_2O_7 + H_2O$ zusammengesetzt (Schwarzenberg[1]).

Salpetersäure und Salzsäure lösen das pyrophosphorsaure Calcium; Essigsäure löst es, nach Schwarzenberg, nicht, während Baer angibt, dass sich dasselbe, wie das einfach saure orthophosphorsaure Calcium, je nach der Bereitung, verschieden verhalte (Seite 575), jedoch weit schwieriger als dieses in Essigsäure löslich sei. Die Lösung in Essigsäure, so bewerkstelligt, wie es a. a. O. mitgetheilt ist, lieferte ihm das Salz krystallinisch, der schon oben angegebenen Formel $Ca_2P_2O_7 + 4H_2O$ entsprechend.

Setzt man zu einer kochenden Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium tropfenweise eine Chlorcalciumlösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von $CaNa_2P_2O_7 + 4H_2O$ (Baer[2]).

Ein saures pyrophosphorsaures Calcium, $CaH_2P_2O_7 + 2H_2O$, wird durch partielle Zersetzung des neutralen Salzes mit Oxalsäure erhalten, ist in Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen Tafeln (C. N. Pahl[3]).

Metaphosphorsaures Calcium. — Die verschiedenen Modificationen dieses Salzes werden im Allgemeinen durch Wechselzersetzung der Natriumsalze mit Chlorcalcium erhalten. Das monometaphosphorsaure Salz, $Ca(PO_3)_2$ (Maddrell's Modification), ist ein weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Bezüglich seiner Darstellung siehe das Baryumsalz. Das dimetaphosphorsaure Calcium, $CaP_2O_6 + 2H_2O$, entsteht als krystallinischer Niederschlag durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung von dimetaphosphorsaurem Natrium (Fleitmann[4]). Eine Lösung von trimetaphosphorsaurem Natrium fällt Chlorcalcium nicht, eine Lösung von hexametaphosphorsaurem Salze (Graham's Salz) gibt einen zähen, terpentinartigen Niederschlag. Tetraphosphorsaures Natrium gibt mit Chlorcalcium tetraphosphorsaures Calcium, $Ca_3P_4O_{13}$, als schweres, weisses, unschmelzbares Krystallpulver.

Unterphosphorsaures Calcium, $CaPO_3 + H_2O$. — Das Salz entsteht durch Wechselzersetzung zwischen Chlorcalcium und unterphosphorsaurem Natrium als anfangs gelatinöser, nach dem Auswaschen dichter und körnig erscheinender, aber immer amorpher Niederschlag. Er ist nicht in Wasser, schwierig in Essigsäure, leicht in Unterphosphorsäure oder Salzsäure löslich. Selbst bei 200000facher Verdünnung wird durch neutrales unterphosphorsaures Natrium in neutralen Calciumsalzen noch eine deutlich wahrnehmbare Trübung hervorgerufen. Das lufttrockne Salz hält hartnäckig etwas Feuchtigkeit zurück; das Krystallwasser entweicht erst bei 200° vollständig, wobei leicht etwas phosphorsaures Salz durch Sauerstoffaufnahme entsteht. Ein saures unterphosphorsaures Calcium ist vielleicht in der Lösung des neutralen Salzes in wässeriger Unterphosphorsäure enthalten, in festem Zustande aber nicht darstellbar (Th. Salzer[5]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 145. — [2]) Pogg. Ann. **75**, 151; Ann. Chem. Pharm. **68**, 256. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 478 (Corresp.). — [4]) Pogg. Ann. **78**, 258. — [5]) Ann. Chem. **194**, 36.

Phosphorigsaures Calcium. — Das neutrale Salz, $2\,CaHPO_3 + 3\,H_2O$, entsteht beim Zusatze von Chlorcalcium zu wässerigem phosphorigsaurem Ammonium nach einiger Zeit als weisse Krystallrinde und verliert bei gelinder Wärme 1 Mol. H_2O (Rammelsberg[1]). Ein saures Salz, $CaH_2(HPO_3)_2 + H_2O$, entsteht durch Lösen von Marmor in phosphoriger Säure und Verdunsten im Vacuum als aus verwirrten Nadeln bestehende Krystallkruste (Wurtz[2]).

Unterphosphorigsaures Calcium. — Die Darstellung dieses Salzes ist bei der unterphosphorigen Säure besprochen worden. Man trägt in siedende Kalkmilch nach und nach Phosphor, so lange noch Phosphorwasserstoff sich entwickelt, filtrirt, entfernt aus der Lösung den Ueberschuss von Kalk durch Kohlensäuregas und verdampft sie in gelinder Wärme (H. Rose). Oder man lässt 4 Thle. granulirten Phosphor mit einer Kalkmilch aus 8 Thln. Kalkhydrat und 16 bis 20 Thln. Wasser unter öfterem Durchrühren an einem kalten Orte oder bei Digestionswärme stehen. In der Kälte ist die Reaction nach 4 bis 6 Wochen beendet, in der Wärme nach 8 bis 14 Tagen. Das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Man colirt, wäscht den Rückstand aus, verdampft die Colatur im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit dem neunfachen Gewichte Wasser, entfernt aus der Lösung den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure, lässt einige Tage stehen, damit sich das kohlensaure Calcium ablagern kann, filtrirt und verdampft im Wasserbade zur Trockne. — Berlandt lässt 29 granulirten Phosphor, 47 Kalkhydrat und 24 Wasser bei 40° C. in einem Kolben digeriren, in dessen Mündung ein Gasleitungsrohr befestigt ist, dass man durch Wasser absperrt[3]). Wenn die Entwickelung des, anfangs nicht selbstentzündlich, dann selbstentzündlich auftretenden Phosphorwasserstoffgases aufgehört hat, colirt man den Inhalt des Kolbens durch Leinwand, presst den Rückstand aus, leitet Kohlensäure durch die Flüssigkeit, kocht sie auf, filtrirt und verdampft sie zur Trockne. — Martenson empfiehlt die Bereitung aus Phosphorcalcium, das früher schon von Bachmann zu diesem Zwecke vorgeschlagen wurde. Er zersetzt nämlich Phosphorcalcium durch Eintragen in Wasser. Zur Darstellung des Phosphorcalciums bringt man, nach ihm, 5 Thle. Kalk in erbsengrossen Stücken und 1 Thl. Phosphor in zolllangen Stücken in einen starken Kolben, beseitigt den Sauerstoff durch Abbrennen eines Stückchen Phosphors, verkorkt den Kolben und setzt ihn im Trockenschranke einer mässigen Wärme aus. Im Verlaufe eines Tages ist die Bildung des Präparats beendet, wenn man den Inhalt des Kolbens fleissig schüttelt.

Da nach Berlandt das auf die eine oder andere Weise gewonnene Präparat stets etwas phosphorigsaures Calcium enthält, so zersetzt er, um letzteres zu entfernen, eine concentrirte Lösung des Präparats durch schwefelsaures Natrium, verdampft die entstandene Lösung von unterphosphorigsaurem und phosphorigsaurem Natrium im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc., welcher das Phos-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 186. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 7, 212; Ann. Chem. Pharm. 58, 67. — [3]) Es ist sehr zweckmässig, die Luft des Kolbens durch Wasserstoffgas zu verdrängen oder sie durch Abbrennen von Phosphor ihres Sauerstoffs zu berauben, um eine Explosion zu verhüten.

phorigsäuresalz ungelöst lässt und fällt aus dem Filtrate unterphosphorigsaures Calcium durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Calcium. Der gesammelte Niederschlag wird mit Weingeist gewaschen und im Wasserbade getrocknet.

Das Salz krystallisirt in monoklinen, schiefen, sechsseitigen Säulen, ist in 6 Thln. kaltem Wasser, nicht viel mehr in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Bei 300° ist es noch beständig, beim Glühen zersetzt es sich, indem Wasser, Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweichen und ein Gemisch von pyro- und metaphosphorsaurem Calcium hinterbleibt (Rammelsberg):



$$7\,Ca(PH_2O_2)_2 = Ca(PO_3)_2 + 3\,Ca_2P_2O_7 + 6\,PH_3 + 4\,H_2 + H_2O.$$

Das Salz wird als Medicament angewandt und kann sehr gut dazu dienen, durch Wechselzersetzung mit kohlensauren Alkalien die Alkalisalze der unterphosphorigen Säure zu erhalten. Für die Darstellung des Natriumsalzes (S. 346) werden 10 Thle. Calciumsalz mit Wasser und einer Lösung von 17 Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natrium warm digerirt. Man dampft, ohne zu filtriren, im Wasserbade zur Trockne, zerreibt den Rückstand, zieht ihn mit Weingeist von ungefähr 90 Proc. aus, destillirt aus der Lösung den grössten Theil des Alkohols ab und verdampft die rückständige Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne.

Arsenigsaures Calcium. — Filhol konnte durch Wechselzersetzung aus den verschiedenen Kaliumsalzen der arsenigen Säure und Chlorcalcium keinen Niederschlag erhalten, der einer einfachen Formel entsprach, und ebenso ging es Stein beim Fällen der Lösung der arsenigen Säure mit überschüssigem Kalkwasser. Stein hält den auf letztere Weise entstehenden Niederschlag für ein Gemenge von drittel- und halbsaurem Salze. Gibt man zu dem Niederschlage arsenige Säure bis zur unvollständigen Lösung, so hat, nach Stein, das Ungelöste die Formel $Ca_3As_4O_9 + 3\,H_2O$. Nach Kühn fällt eine siedende Lösung von arseniger Säure aus überschüssigem Kalkwasser das neutrale Salz, $Ca_3(AsO_3)_2$. Simon[1]) gibt an, dass neutrales arsenigsaures Calcium niederfalle, wenn man Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von arseniger Säure in Ammoniakflüssigkeit vermische. Der Niederschlag löst sich beim Auswaschen reichlich auf. Der aus einer Lösung von arseniger Säure durch überschüssiges Kalkwasser erzeugte Niederschlag ist nach Stein, $2\,CaO, As_2O_3$ oder $Ca_2As_2O_5$ (wasserhaltig). Er wird nur wenig von Wasser gelöst, leicht aber von Salmiaklösung aufgenommen.

Arsensaures Calcium. — Das neutrale Salz, $Ca_3(AsO_4)_2$, wird, wie das entsprechende Baryumsalz, durch Eingiessen von Arsensäurelösung in überschüssiges Kalkwasser, ferner auch dadurch erhalten, dass man zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von arsensaurem Alkali eine Lösung von Chlorcalcium gibt. Es ist ein weisser Niederschlag, der, nach Kotschoubey, 3 Mol. Wasser enthält.

Nach Mitscherlich resultirt dies Salz auch beim Verdampfen der Lösungen von Chlorcalcium und einfach saurem arsensaurem Alkali, indem

[1]) Pogg. Ann. 46, 417.

die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer wird. Nach Berzelius wird aber auf diese Weise, wie beim Baryumsalze, das einfach saure Salz erhalten. Wahrscheinlich hängt es also von dem Ueberschusse an dem einen oder anderen Salze ab, welche Verbindung sich bildet, indess gibt Kotschoubey an, durch Eintröpfeln einer neutralen Lösung von arsensaurem Natrium in eine Lösung von Chlorcalcium und umgekehrt, dasselbe Salz, nämlich das neutrale, erhalten zu haben, nur im ersteren Falle mit 3 Mol. Krystallwasser, im letzteren Falle mit 2 Mol. — Das einfach saure Salz fällt auch nieder, wenn man zu einer Lösung von Arsensäure Kalkwasser nur in solcher Menge setzt, dass die Flüssigkeit noch etwas zweifach saures Salz enthält. Es findet sich auch in der Natur mit zweierlei Wassergehalt und führt die mineralogischen Namen Pharmakolith [$2HCaAsO_4 + 5H_2O$, Rammelsberg[1]], und Haidingerit [$HCaAsO_4 + H_2O$, Turner[2]].

Das zweifach saure arsensaure Calcium, durch Auflösen des einfach sauren in Arsensäurelösung zu erhalten, ist löslich in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten Lösung.

Gibt man zu einer Auflösung von 1 Thl. arsensaurem Ammonium und 1 Thl. Salmiak in 4 Thln. Kalkwasser nach und nach noch mehr Kalkwasser, so scheiden sich Krystalle aus, welche arsensaures Ammonium-Calcium sind, $CaNH_4AsO_4 + 6H_2O$. Auch beim Vermischen einer warmen, ammoniakalischen (und salmiakhaltigen?) Lösung von arsensaurem Ammonium mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Calcium entsteht die Verbindung. Bei 100° C. getrocknet, enthält sie nur noch $^1/_2$ Mol. Wasser, bei 140° C. wird sie wasserfrei (Field[3]). Dieselbe scheint dem bekannten phosphorsauren Ammonium-Magnesium zu entsprechen (Wach[4]). Löst man arsensaures Calcium in wenig Salpetersäure und versetzt mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, so entsteht ein anfangs voluminöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2CaNH_4AsO_4 + H_2O$ besitzt.

Antimonsaures Calcium. — Versetzt man eine Lösung von antimonsaurem Kalium mit Chlorcalciumlösung, so entsteht ein flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag von der Zusammensetzung $Ca(SbO_3)_2$. Wendet man eine siedendheisse Lösung des Natriumsalzes an, so bleibt der Niederschlag flockig und ist $Ca(SbO_3)_2 + 5H_2O$ zusammengesetzt (Heffter[5]).

Borsaures Calcium. — Neutrales borsaures Natrium fällt, nach H. Rose[6]), aus den Lösungen von Calciumsalzen neutrales borsaures Calcium; der Niederschlag, bei 100° C. getrocknet, ist $Ca(BO_2)_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt; bei 200° C. entlässt er die Hälfte des Wassers, bei 300° C. drei Viertel, in höherer Temperatur wird er wasserfrei.

Das wasserfreie Salz wird im krystallisirten Zustande erhalten, wenn man das gefällte borsaure Calcium mit 1 Thl. Chlorcalcium und 3 Thln. Chlornatrium-Kalium zusammenschmilzt und erkalten lässt. Es scheiden sich dann schöne durchscheinende, vierseitige Nadeln von der Zusammensetzung $Ca(BO_2)_2$ aus, die in Wasser und Essigsäure unlöslich sind, sich dagegen

[1]) Pogg. Ann. **62**, 150. — [2]) Daselbst **5**, 188. — [3]) A. a. O. — [4]) Schweiz. J. **59**, 272. — [5]) Pogg. Ann. **86**, 418; **98**, 293. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **84**, 213.

leicht in Lösungen von Ammoniumsalzen oder verdünnter Mineralsäure lösen. Beim Zusammenschmelzen von Kalk mit überschüssiger Borsäure und Chlornatrium-Kalium entstehen Nadeln des Salzes CaB_4O_7 oder bei weniger Borsäure seidenglänzende Nadeln $Ca_2B_6O_{11}$ (Ditte[1]).

Der durch tetraborsaures Natrium (Borax) in der Kälte entstehende Niederschlag ist nach dem Glühen $3\,CaO, 5\,B_2O_3$, und enthält vor dem Glühen, je nach den Temperaturen, bei denen er getrocknet wird, verschiedene Mengen Wasser. Beim Auswaschen des Niederschlages, das indess wegen seiner Löslichkeit nicht lange fortgesetzt werden kann, wird Borsäure durch das Wasser verdrängt, und es entsteht die Verbindung $3(CaO, 2\,B_2O_3 + 3\,H_2O) + Ca(OH)_2$. Wäscht man so lange aus, dass das Waschwasser eine fast reine Lösung von borsaurem Calcium ist, so bringt es, wie verdünnte Boraxlösung, in einer Lösung von salpetersaurem Silber einen braungelben Niederschlag hervor.

Der durch tetraborsaures Natrium in der Siedehitze gefällte Niederschlag ist ärmer an Borsäure, als der in der Kälte erhaltene, ist nämlich, bei 100° C. getrocknet, $5(CaO, 2\,B_2O_3) + 3\,H_2O + 2\,Ca(OH)_2$.

Eine heisse Lösung von Boronatrocalcit, einem Minerale, von welchem sogleich die Rede sein wird, liefert beim Erkalten und Eindampfen Schuppen, die, nach Kraut, der Formel $2\,CaO, 3\,B_2O_3 + 6$ aq. entsprechen.

Ueber Iquique, dem chilenischen Ausfuhrhafen für den Chilesalpeter, kommt seit längerer Zeit eine wasserhaltige Verbindung von borsaurem Calcium und borsaurem Natrium nach Europa, welche sich nach Einigen in der Nähe von Iquique, nach Anderen nördlich davon, in Bolivia, im Lager des Chilesalpeters findet. Es sind rundliche, knollige, leicht zerbrechliche und zerreibliche Massen, aussen bräunlich oder weissgrau, innen weiss, faserig-krystallinisch, seidenglänzend. Ganz ähnliche Massen werden aus Afrika eingeführt und hat Haw in Neu-Schottland gefunden. Dies natürliche Borat führt jetzt meistens den Namen Boronatrocalcit, wird aber auch Tiza, Tinkalzit, Hydroboracit, Boraxkalk u. s. w. benannt. Es ist vielfach analysirt worden und mit abweichendem Resultate; nach Kraut[2]) entspricht seine Zusammensetzung der Formel $Na_2O, 2\,B_2O_3 + 2\,CaO, 3\,B_2O_3 + 15$ aq., die ihm schon früher auch von Haw gegeben wurde; sie verlangt Natron 7·8, Kalk 14·1, Borsäure 44, Wasser 34 Proc. Dass andere Chemiker zu anderen Resultaten kamen, hat, nach Kraut, darin Grund, dass dem Minerale grössere oder kleinere Mengen von Kochsalz und Glaubersalz, oder Glauberit und Gyps beigemengt sind, die letzteren beiden durch Einwirkung des Glaubersalzes auf das Borat entstanden. Ein wechselndes Verhältniss zwischen der Borsäure und den Basen anzunehmen, verbietet die vollkommen krystallinische Beschaffenheit des Minerals. Es wird durch Wasser zersetzt.

Man benutzt den Boronatrocalcit zur Fabrikation von Borax (S. 351), oder auch geradezu an Stelle desselben, ferner in den Glashütten, sowie zu Glasuren und Email.

Es mag bemerkt werden, dass sich in dem Minerale die Gesammtmenge der mit Borsäure verbundenen Basen (Natron und Kalk) am bequemsten durch das alkalimetrische Verfahren ermitteln lässt (Seite 354). Zieht man dann von der verbrauchten Normalsäure (Normalsalpetersäure)

[1]) Compt. rend. **77**, 785. — [2]) Arch. Pharm. **162**, 33.

die Menge Säure ab, welche der anderweitig gefundenen Menge Kalk entspricht, so ist der Rest die Menge, welche dem Natron entspricht. Selbstverständlich muss eventuell die Beimengung von Gyps oder Glauberit berücksichtigt werden.

Kohlensaures Calcium, $CaCO_3$. — Moleculargewicht 100·0. — In 100: $CaO = 56$, $CO_2 = 44$.

Das kohlensaure Calcium findet sich in der Natur in sehr bedeutender Menge und überall verbreitet. Es kommt im Mineralreiche theils krystallisirt, theils krystallinisch, theils derb, theils erdig vor und bildet in diesen verschiedenen Zuständen eine Reihe höchst ausgezeichneter Mineralien. Man kann von ihm dasselbe sagen, was von der Kieselsäure gesagt ist, dass nämlich die Natur aus ein und derselben chemischen Substanz eine grosse Mannigfaltigkeit von Körpern erzeugt hat.

Der Kalkspath ist krystallisirtes kohlensaures Calcium. Es wird in allen Formationen, vom ältesten Gebirge an (auf Gängen) bis zu den jüngsten Lagen der Erdrinde angetroffen. Seine Grundform ist ein stumpfes Rhomboëder (hexagonal); es kommt in Hunderten von abgeleiteten, meist hemiëdrischen Formen vor (Fig. 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136 und 137), aber alle Krystalle zeigen die drei Spaltungsrichtungen des

Fig. 129.

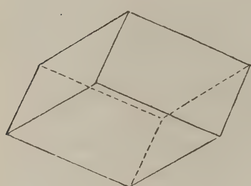


Fig. 130.

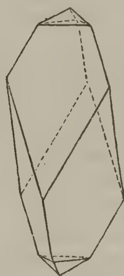


Fig. 131.

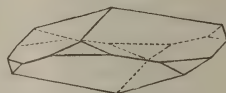


Fig. 132.

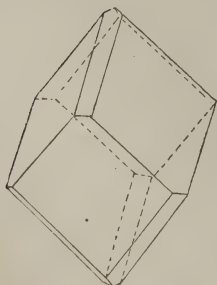


Fig. 133.

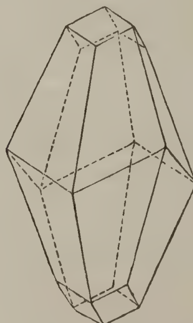
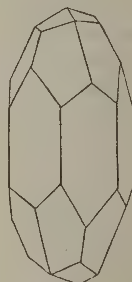


Fig. 134.



Rhomboëders und es lässt sich aus ihnen ein Rhomboëder von 105^0 herausschlagen. Vollkommen farblose und durchsichtige, oft sehr grosse Rhomboëder finden sich in Island, sie führen den Namen isländischer Doppelspath, weil sich an ihnen die Fähigkeit, den Lichtstrahl zu

spalten, das Licht doppelt zu brechen, sehr deutlich und leicht erkennen lässt; man sieht Gegenstände, Schrift u. s. w. doppelt durch dieselben.

Fig. 135.

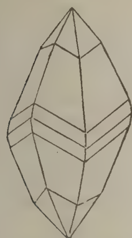


Fig. 136.

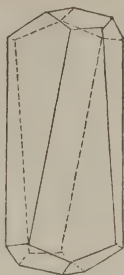
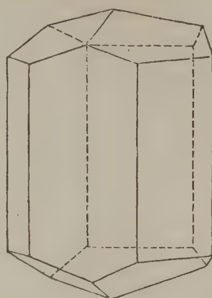


Fig. 137.



Die beiden Lichtstrahlen werden durch den Doppelspath polarisirt, und namentlich aus diesem Grunde erleidet derselbe wichtige Anwendung für optische Zwecke (Polarisationsapparat). Das specifische Gewicht des Kalkspaths ist 2·70 bis 2·72.

Der Arragonit ist ebenfalls krystallisirtes kohlensaures Calcium, aber in Formen krystallisirt, welche sich nicht auf das Rhomboëder des Kalkspaths zurückführen lassen, sondern deren Grundform eine gerade rhombische Säule von 116° 6′ ist. Fig. 138 zeigt die gewöhnlichere Form, Fig. 139 einen ebenfalls nicht selten vorkommenden Durchkreuzungszwilling. Das kohlensaure Calcium ist also dimorph, und es verdient bemerkt zu werden, dass es zu den ersten constatirten Beispielen von Dimorphie gehört. Das specifische Gewicht des Arragonits, der übrigens weit seltener angetroffen wird als der Kalkspath, ist grösser, als das des Kalkspaths, es ist 2·93 bis 2·95 (als Pulver bestimmt). Früher schrieb man die von der Form des Kalkspaths abweichende Form des Arragonits einem Gehalte an kohlensaurem Strontium zu, weil nämlich die Form des Arragonits die Form ist, in welcher das kohlensaure Strontium in der Natur gewöhnlich vorkommt. G. Rose hat aber gezeigt, dass reines kohlensaures Calcium sowohl in der Kalkspathform als in der Arragonitform auftreten kann (siehe unten), und Arragonite von manchen Fundorten enthalten kein kohlensaures Strontium. Erhitzt man einen Arragonitkrystall in einer Glasröhre, so bläht er sich auf und zerfällt zu Pulver, dessen Körner die Form des Kalkspaths haben.

Fig. 138.

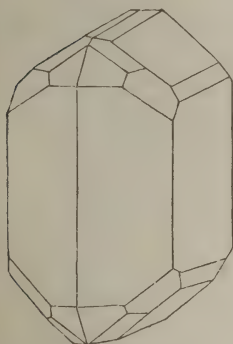
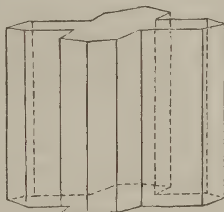


Fig. 139.



Der Marmor ist körnig-krystallinisches kohlensaures Calcium; er besteht aus verworrenen, kleinen Kalkspathkrystallen und findet sich im

Urgebirge und Uebergangsgebirge (körniger Kalk, Urkalk). Der weisse Marmor ist fast frei von fremden Einmengungen, der bunte Marmor enthält färbende Substanzen, besonders Eisenoxyde und kohlige Stoffe. An dem weissen Marmor ersieht man recht deutlich, dass die krystallinische Structur der des Hutzuckers gleicht, dass der körnige Kalk, wie man sagt, saccharoidische Structur hat. Das Korn des Marmors ist von sehr verschiedener Feinheit; je feiner es am weissen Marmor ist, desto milchweisser oder schneeweisser erscheint derselbe, je gröber, desto durchscheinender ist der Marmor, desto grösser glänzende Flächen zeigen sich. Genau ebenso verhält es sich mit dem Hutzucker von verschieden starkem Korne. Der Marmor der ältesten Formation ist geschmolzen gewesen, er ist kohlensaures Calcium, welcher nach dem Schmelzen krystallinisch erstarrte (siehe unten).

Kalkstein nennt man die in den sedimentären Formationen ungemein verbreitet vorkommenden Ablagerungen von kohlensaurem Calcium, welche krystallinisch bis dicht sind. Die vorherrschende Farbe ist die graue, besonders die aschgraue, seltener die gelblichgraue. Der Kalkstein besteht meistens fast ganz aus Thierüberresten, Muscheln und Versteinerungen, die durch ein Bindemittel zusammengekittet sind. Das kohlensaure Calcium, welches die Versteinerungsmassen und das Bindemittel bildet, hat sich aus einer Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser abgeschieden. Es kann nicht auffallen, dass sich im Kalksteine kleinere oder grössere Mengen fremder Einmischungen finden, welche gleichzeitig in dem Wasser aufgelöst oder aufgeschwemmt waren. Thon, kohlensaures Magnesium und kohlensaures Eisenoxydul fehlen darin fast nie. Wird die Menge des Thons beträchtlich, so entsteht der Mergel.

Die Kreide ist erdiges kohlensaures Calcium, sie besteht, nach Ehrenberg, fast ausschliesslich aus den Schalen kleiner mikroskopischer Polypen und enthält ein wenig Thon und kohlensaures Eisenoxydul.

Der Kalktuff, poröse Massen von kohlensaurem Calcium darstellend, besteht aus Incrustationen, die sich in Wässern gebildet haben und noch bilden, welche reich sind an aufgelöstem kohlensaurem Calcium: und aus denen sich dieses, in Folge des Entweichens des Lösungsmittels, der Kohlensäure, abgeschieden hat und noch abscheidet. Im Herzogthume Braunschweig sehr bekannt ist der Kalktuff von Königslutter, welcher unter dem Namen Duckstein als Baustein Anwendung erleidet. Man erkennt in demselben oft ganz deutlich die Wasserpflanzen, Charen, welche incrustirt worden sind. Die aus dem Muschelkalke des Elms hervorkommende Quelle, welcher dieser Tuff seine Entstehung verdankt, ist so reich an kohlensaurem Calcium, dass sie die Mühlenräder incrustirt. In der Quelle von Saint-Allyre bei Clermont (Frankreich) erfolgt die Ausscheidung des kohlensauren Calciums so rasch, dass Blumen, Früchte, Thiere, welche man in die Quelle legt, in einigen Tagen unter Beibehaltung der Form incrustirt werden. In Quellen, welche sich in wallender Bewegung befinden (durch das entweichende Kohlensäuregas), bilden sich, um Sandkörnchen oder anderen kleinen Partikelchen, Lagen von kohlensaurem Calcium, und es entstehen so runde Concretionen, die sogenannten Sprudelsteine oder Erbsensteine (Carlsbad). Die Roggensteine oder Oolithenkalke sind solche durch ein Bindemittel zusammengekittete Sprudelsteine; sie haben ihren Namen von der Aehnlichkeit mit dem Fischroggen.

Der Kalksinter, sowie die Tropfsteine, Stalactiten und Stalagmiten der Höhlen, sind kohlensaures Calcium, welches sich aus der Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser faserig-krystallinisch oder körnig-krystallinisch abgeschieden hat. Wenn kohlensäurehaltiges Wasser die über einer Höhe befindliche Erdschicht durchsickert, hier kohlensaures Calcium auflöst und sich an der Decke der Höhle in Tropfen ansammelt, so entlässt jeder Tropfen, ehe er durch die Schwere herabfällt, eine kleine Menge kohlensaures Calcium, und es entstehen so herabhängende Zacken von krystallinischem kohlensaurem Calcium, den Eiszacken ganz gleichend, welche auf ähnliche Weise sich bilden. Diese herabhängenden Zacken nennt man Stalactiten. Wie die Tropfen in der Höhle auf den Boden fallen, erfolgt ebenfalls Ausscheidung von kohlensaurem Calcium und es bilden sich so aufsteigende Zacken, sogenannte Stalagmiten. Allmälig nähern sich einander, wie leicht einzusehen, die Stalactiten und Stalagmiten durch Verlängerung, und sie vereinigen sich endlich zu einer Säule. Bekannte Höhlen, in denen auf diese Weise entstandene Stalactiten, Stalagmiten und Säulen sich finden, sind die Baumannshöhle und Bielshöhle bei Rübeland am Harze. Natürlich hat ihre Bildung Jahrhunderte in Anspruch genommen.

Bei der ausserordentlichen Verbreitung der Mineralien, welche aus kohlensaurem Calcium bestehen, ist es leicht erklärlich, dass sich in dem Zertrümmerungs- und Zersetzungsproducte der Mineralien, in der Ackererde, stets kohlensaures Calcium vorfindet. Die Pflanzen entnehmen es dem Boden, verwenden dasselbe entweder zur Bildung von Calciumsalzen organischer Säuren oder lagern es als Concretion ab (Payen [1]); die Asche der Pflanzen enthält stets kohlensaures Calcium.

In dem Quellwasser und Brunnenwasser, welche aus kalkigem Boden kommen, ist kohlensaures Calcium, durch Kohlensäure gelöst, enthalten, und dasselbe fehlt nie im Flusswasser und Meerwasser. Der Gehalt des Trinkwassers an kohlensaurem Calcium ist für den Ernährungsprocess, für die Knochenbildung, von Wichtigkeit (1. Abth., S. 214 u. f. [2]). Den Gehalt des Meerwassers an kohlensaurem Calcium hat J. Davy an kalkigen Küsten grösser gefunden als an anderen, er beträgt dort etwa $^1/_{10000}$ des Wassers [3]).

In dem thierischen Organismus wird das kohlensaure Calcium äusserst häufig verbraucht. Die Knochen der Thiere der höheren Thierklassen enthalten es, neben phosphorsaurem Calcium; Korallen, Austerschalen, Muschelschalen, Schneckengehäuse, die Krebssteine, die Eierschalen bestehen fast nur aus kohlensaurem Calcium. Nach Leydolt und G. Rose [4]) kommt das kohlensaure Calcium in den Schalen der Mollusken bald als Kalkspath, bald als Arragonit vor. Die Austerschalen, die Schalen und Stacheln der Cidarisarten sind Kalkspath, die perlmutterglänzende Schicht mancher Muscheln ist Arragonit, das Uebrige ist Kalkspath. Die Schalen sämmtlicher Gastropoden sind Arragonit; die Eierschalen sind Kalkspath.

Aus der Lösung eines Calciumsalzes fällen kohlensaure Alkalien kohlensaures Calcium. Man bereitet aus weissem Marmor oder einem

---

[1]) J. pr. Chem. 62, 321. — [2]) Boussingault, Ann. Chem. Pharm. 59, 322. Dupasquier, Pharm. Centralbl. 1846, 483. — [3]) Pharm. Centralblatt 1849, 826. — [4]) Leydolt, Jahresber. 1856, 882. G. Rose, Ebend. 1858, 126 und Berichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin für 1858.

anderen sehr reinen, natürlichen, kohlensauren Calcium eine Lösung von Chlorcalcium, wie es Seite 535 gelehrt ist, und bewerkstelligt die Fällung durch kohlensaures Ammonium. Das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte kohlensaure Calcium ist anfangs hydratisch, fällt aber bald zusammen, indem es krystallinisch wird; bei heisser Fällung scheidet es sich sogleich krystallinisch aus. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen ist es ein lockeres, weisses Pulver. Man hat nur selten nöthig, sich auf diese Weise kohlensaures Calcium darzustellen, da für die meisten Verwendungen desselben die eine oder andere Art des in der Natur vorkommenden kohlensauren Calciums genommen werden kann. Aus Kalkwasser scheidet Kohlensäuregas kohlensaures Calcium ab.

Das specifische Gewicht des künstlichen kohlensauren Calciums ist im amorphen, flockigen Zustande 2·716, im krystallisirten Zustande ist das specifische Gewicht des künstlichen gleich dem des natürlichen. Die Bildungswärme aus Ca, O_2, CO ist nach Thomsen [1]) pro Mol. = 240 600, aus CaO und CO_2 = 42 490 Wärmeeinheiten. Lässt man in Wasser gelöste Kohlensäure auf in Wasser gelösten Kalk einwirken, so ist die Bildungswärme pro Mol. 18 510 Wärmeeinheiten. In Wasser ist das kohlensaure Calcium so wenig löslich, dass man es den unlöslichen Körpern zuzählt. Nach Fresenius bedarf es, im frisch gefällten Zustande, 16 600 Thle. kaltes und 8860 Thle. siedendes Wasser, um gelöst zu werden; von Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammonium enthält, bedarf es noch mehr, nämlich 65 000 Thle. Nach Bineau lösen 50 000 Thle. Wasser etwa 1 Thl. kohlensaures Calcium. Bei längerem Kochen von zweifach kohlensaurem Calcium bleiben nach Hofmann [2]) im Liter 34 mg, nach Weltzien [3]) 36 mg kohlensaures Calcium gelöst. Salmiak, schwefelsaures Ammonium, namentlich aber das erstere Salz, vermehren die Löslichkeit des Calciumcarbonats bedeutend [A. Vogel [4]), Wittstein [5])]. Nach Bertrand [6]) bedarf 1 g frisch gefälltes Calciumcarbonat zur Lösung 13·98 g NH_4Cl, 8·38 g $(NH_4)_2SO_4$, 14·438 g NH_4NO_3 bei 10°. In Flüssigkeiten, die freies Kali oder Natron enthalten, ist kohlensaures Calcium fast absolut unlöslich [7]).

Kohlensäurehaltiges Wasser nimmt kohlensaures Calcium weit reichlicher auf, indem, wie man sagt, lösliches doppelt-kohlensaures Calcium entsteht. Lassaigne [8]) fand indess in der Lösung auf 1 Mol. Kalk 6 Mol. Kohlensäure und es ergab sich ihm, dass 1 Thl. kohlensaures Calcium bei 0° C. von 1428 Thln. mit Kohlensäuregas gesättigtem Wasser, bei 10° C. von 1136 Thln. gelöst werde. Auch Reynold [9]) behauptet, dass das kohlensaure Calcium als neutrales Salz gelöst sei. Nach Schlösing löst Wasser in Berührung mit freier Kohlensäure und überschüssigem kohlensaurem Calcium neben einander freie Kohlensäure, dem Henry-Dalton'schen Gesetze entsprechend, neutrales kohlensaures Calcium, wie bei Abwesenheit von Kohlensäure, und saures kohlensaures Calcium. Schlösing [10]) gibt folgende Tabelle:

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 2031; J. pr. Chem. [2] **21**, 38. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1865, 171. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **136**, 165. — [4]) J. pr. Chem. **7**, 453. — [5]) Repert. Pharm. **57**, 18. — [6]) Monit. scientif. [3] **10**, 477. — [7]) E. Drechsel (J. pr. Chem. [2] **16**, 169) gegen Hofmeister (J. pr. Chem. [2] **14**, 173. — [8]) J. pr. Chem. **44**, 248. — [9]) Jahresber. f. 1861, 182. — [10]) Compt. rend. **74**, 1552; **75**, 70. Vergl. auch Bineau, Ann. chim. phys. [3] **51**, 290.

Druck der CO_2 in Atmosphären	Gelöste CO_2 und CaO im Liter in Milligramm bei 16°	Entsprechende Mengen $CaCO_3$ in Milligramm
0·000504	60·96	74·6
0·000808	72·11	85
0·00333	123·00	137·2
0·01387	218·4	223·1
0·0282	310·4	296·5
0·05008	408·5	360
0·1422	—	533
0·2538	1072	663·4
0·4167	1500	787·5
0·5533	1846	885·5
0·7297	2270	972
0·9841	2864	1086

Zieht man von diesen Mengen das kohlensaure Calcium ab, das von kohlensäurefreiem Wasser gelöst wird, und die Kohlensäure, die als zweifach kohlensaures Calcium vorhanden ist, so erhält man eine der Absorptionsfähigkeit des Wassers für den gegebenen Druck entsprechende Menge Kohlensäure. Nach Caro[1]) lösen sich bei höherem Drucke höchstens 3 g $CaCO_3$ im Liter kohlensäurehaltigen Wassers; und zwar wird dieses Maximum bei 5° durch 4 Atmosphären, bei 10° durch 5 Atmosphären, bei 20° durch 7 Atmosphären erreicht und steigt bei höherem Drucke der Kohlensäure nicht weiter. Die Lösung röthet Lackmuspapier, bräunt aber Curcuma nicht (Pettenkofer[2]).

Von Kohlensäure gelöst findet sich das kohlensaure Calcium im Quellwasser, Brunnenwasser, das aus kalkigem Boden kommt, und solche Lösungen sind es, welche Ablagerungen, Incrustationen u. s. w. veranlasst haben und noch veranlassen. Schon beim Stehen an der Luft scheidet sich daraus allmälig neutrales kohlensaures Calcium ab, indem Kohlensäure entweicht, und beim Erhitzen erfolgt die Ausscheidung sehr rasch. Setzt man zu Wasser, das kohlensaures Calcium von Kohlensäure gelöst, enthält, Kalkmilch vorsichtig hinzu, so wird das Wasser vom Kalke befreit (Clark, 1. Abth., S. 235). Die festen Ablagerungen, welche sich aus hartem Wasser in Wasserkesseln, Dampfkesseln bilden, der Kesselstein, rühren nicht von kohlensaurem Calcium, sondern von schwefelsaurem Calcium her.

Das kohlensaure Calcium entlässt unter gewöhnlichen Umständen bei Rothglühhitze die Kohlensäure; es bleibt Kalk (gebrannter Kalk) zurück. In Wasserdampf oder im Luftstrome erhitzt, gibt es die Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur ab, weil dann die entwickelte Kohlensäure stetig weggeführt wird. Bezüglich der Temperatur, bei der die Abgabe der Kohlensäure beginnt, sind von vielen Chemikern Versuche angestellt worden. Nachdem bereits Erdmann und Marchand[3]) und H. Rose[4]) constatirt hatten,

[1]) Arch. Pharm. [3] 4, 145. — [2]) J. pr. Chem. **82**, 32. — [3]) J. pr. Chem. **31**, 257; **50**, 237. — [4]) Pogg. Ann. **86**, 105.

dass Calciumcarbonat schon bei 400° einen geringen Gewichtsverlust erleidet, stellte Debray[1]) fest, dass beim Erhitzen von Doppelspath im luftleeren Glas- oder Porzellanrohre im Dampfe des siedenden Quecksilbers (350°), Schwefels (440°), Cadmiums (860°) und Zinks (1040°) die Entwickelung von Kohlensäure bei den ersten Temperaturen nur unmerklich ist, bei 860° aber lebhafter wird. Bei dieser Temperatur wird so lange Kohlensäure frei, bis der Druck derselben auf 85 mm gestiegen ist, eine weitere Zersetzung findet nicht statt, einerlei, wie lange erhitzt wird oder wie viel kohlensaures Calcium noch unzersetzt ist. Bei 1040° ist die Dissociationsspannung 520 mm. Umgekehrt wird beim Erhitzen von Aetzkalk im Kohlensäurestrome lebhaft Kohlensäure absorbirt, bei 860°, wenn die Kohlensäure unter 85 mm Druck, bei 1040°, wenn sie unter 520 mm zugeleitet wird. Nach Schulatschenko[2]) und auch nach Birnbaum und Mahn[3]) wird beim Erhitzen bis auf 320° keine Kohlensäure aufgenommen, das Gewicht des Aetzkalkes bleibt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome bis zu dieser Temperatur unverändert. Eine lebhafte Absorption beginnt nach den letztgenannten Chemikern beim Schmelzpunkte des Zinks[4]) (413·5°), es wird jedoch dabei keine bestimmte Menge Kohlensäure absorbirt, eine constante Verbindung von Kohlensäure und Kalk konnte nicht beobachtet werden. Im Allgemeinen wird um so mehr Kohlensäure aufgenommen, je länger der Versuch dauert, im Maximum die Hälfte der Kohlensäuremenge, welche der Kalk zur Bildung des neutralen Salzes bedarf. Erhitzt man Kalk in einer Kohlensäureatmosphäre auf 550°, so nimmt derselbe die Kohlensäure nach Raoult[5]) so begierig auf, dass er sich bis zum Glühen erhitzt, wobei das basische Salz $CO_2, 2CaO$ entsteht. Dies verbindet sich, fein gepulvert mit Wasser zusammengebracht, unter Erhärtung mit Wasser zu dem Hydrate $CO_2, 2CaO + H_2O$. Erhitzt man kohlensaures Calcium bis zur constanten Dissociationsspannung und lässt erkalten, so wird nicht alle Kohlensäure wieder aufgenommen. So fand Weinhold[6]), dass, als kohlensaures Calcium so lange erhitzt war, dass die Tension der Kohlensäure 644 mm betrug, nach dem Erkalten auch noch nach 16 Stunden eine Tension von 182·5 mm vorhanden war.

Wird das kohlensaure Calcium so erhitzt, dass die Kohlensäure nicht entweichen, nicht weggeführt werden kann, so schmilzt es unzersetzt und erstarrt beim Erkalten körnig krystallinisch. Diese von Hale zuerst beobachtete Thatsache ist von G. Rose und Siemens[7]) bestätigt worden; sie schmolzen kohlensaures Calcium (Arragonit) in einem gasdicht verschlossenen eisernen Tiegel, der auf galvanischem Wege innen mit Nickel überzogen war, zu Marmor, dem carrarischen ganz ähnlich. Man darf also annehmen, dass der Marmor unter starkem Drucke geschmolzenes kohlensaures Calcium ist.

Das kohlensaure Calcium kann sich chemisch mit Wasser verbinden. Wenn man 1 Thl. Kalkhydrat, 3 Thle. Zucker und 6 Thle. Wasser erhitzt, die entstandene Lösung von Zuckerkalk heiss filtrirt und in flachen Gefässen an die Luft stellt, so erscheinen nach 24 Stunden an der Oberfläche

---

[1]) Compt. rend. **64**, 603. Vergl. Pfaundler, Pogg. Ann. **131**, 55. — [2]) Jahresber. d. Chem. 1872, 986. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1547. — [4]) Vergl. Petzholdt, J. pr. Chem. **17**, 464; Vogel, Jahresber. f. Chem. 1858, 126. — [5]) Compt. rend. **92**, 1110 u. 1457. — [6]) Progr. d. Gewerbesch. zu Chemnitz, Ostern 1873, 37. — [7]) Chem. Centralbl. 1863, 695; Pogg. Ann. **118**, 565.

der Lösung spitze Rhomboëder und nach 14 Tagen ist gewöhnlich der ganze Kalk in diese Krystalle umgewandelt. Sie sind $CaCO_3 + 5 H_2O$ zusammengesetzt. Scheerer[1]) fand dieses wasserhaltige kohlensaure Calcium in einem Bache, Salm-Horstmar[2]) in einem Pumpenrohre und Rammelsberg[3]) in einem Teiche an Conferven. Roth[4]) erhielt es, indem er eine Lösung von je 1 Mol. Calciumsalz und Magnesiumsalz (Salpetersäuresalz oder Chlorid) mit einem grossen Ueberschusse einer gesättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium bei niederer Temperatur (unter + 18° C.) vermischte; der entstehende hydratische Niederschlag wurde allmälig zu Krystallen. Die Krystalle sind nach Pelouze Rhomboëder vom specifischen Gewichte 1·783, nach Becquerel rhombische Säulen, nach Salm-Horstmar unregelmässig sechsseitige Säulen vom specifischen Gewichte 1·75. Sie entlassen bei mässiger Temperaturerhöhung, sowohl an der Luft, als auch im Wasser und wässerigem Alkohol, das Wasser, und kocht man sie mit wasserfreiem Alkohol, so werden sie zu der wasserärmeren Verbindung $CaCO_3 + 3 H_2O$ (Pelouze).

Es ist oben gesagt worden, dass das kohlensaure Calcium in der Natur theils hexagonal krystallisirt, als Kalkspath, theils rhombisch krystallisirt, als Arragonit vorkomme und dass das kohlensaure Calcium der Schalthiere bald Kalkspath, bald Arragonit sei. Auch das durch Fällung oder auf andere Weise zu erhaltende kohlensaure Calcium kann bald in der Kalkspathform, bald in der Arragonitform auftreten, worüber von G. Rose[5]) sehr ausführliche Untersuchungen angestellt worden sind. Wird die Lösung eines Calciumsalzes kalt mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali gefällt, so besteht das resultirende pulverige kohlensaure Calcium aus Kalkspathkrystallen, während es wesentlich aus Aragonitkrystallen besteht, wenn die Fällung siedend heiss bewerkstelligt wird. Aus heissem Kalkwasser fällt Kohlensäure das kohlensaure Calcium als Arragonit; aus kaltem Kalkwasser in Kügelchen, die sich bald in Rhomboëder von Kalkspath umwandeln. Gibt man zu Wasser, das in einer Schale auf einer bestimmten Temperatur erhalten wird, nach und nach eine Lösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser, so scheidet sich das kohlensaure Calcium, je nach der Temperatur, entweder in Arragonitkrystallen oder in Kalkspathkrystallen, oder als Gemenge von beiden aus. Bei einer Temperatur nicht unter 90° C. wird Arragonit, bei einer Temperatur von 30° C. und darunter, Kalkspath erhalten, bei den dazwischen liegenden Temperaturen resultiren Gemenge. Indess ist das Auftreten des kohlensauren Calciums als Kalkspath oder Arragonit keineswegs ausschliesslich durch die Temperatur bedingt, es kann vielmehr Kalkspath auch bei höherer Temperatur und Arragonit bei niederer Temperatur entstehen. Wird z. B. eine Lösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser, in einer verschlossenen Flasche einige Zeit in der Wärme stehen gelassen, so scheiden sich Kalkspathrhomboëder aus; dagegen werden Arragonitkrystalle erhalten, wenn eine sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser verdunstet, oder wenn sehr verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Natrium sehr langsam auf einander wirken.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **60**, 197. — [2]) Pogg. Ann. **35**, 515. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **4**, 569. — [4]) J. pr. Chem. **65**, 253. — [5]) Ber. der Berl. Akad. 1860, 375 u. 575; J. pr. Chem. **81**, 383; **82**, 351.

Wenige Körper erleiden eine so ausgedehnte und verschiedenartige Anwendung wie das kohlensaure Calcium. Der Doppelspath wird, wie schon erwähnt, zu optischen Zwecken verwandt. — Der weisse Marmor gibt das treffliche Material für die Bildhauer ab (Marmor von Carrara, von Paros); der bunte Marmor dient zu architektonischen Verzierungen, Tischplatten u. s. w. — Der Kalkstein wird als Baustein, als Zuschlag (Fluss) beim Ausschmelzen von Erzen, zur Glasfabrikation und Sodafabrikation und zur Darstellung des gebrannten Kalks benutzt. Sehr dichte Arten, von guter Farbe oder Farbenzeichnung, verwendet man zu Bildhauerarbeiten und nennt sie wohl Marmor; eine hellfarbige, schieferige, dichte und gleichförmige Art ist der lithographische Stein (von Solenhofen und Pappenheim). — Die Kreide ist ein allgemein gebräuchliches Schreibmaterial, dient im geschlämmten Zustande als Farbsubstanz, zum Versetzen anderer Farben, auch als Putzpulver. In der Feuerwerkerei kann sie zur Darstellung eines rosenroth abbrennenden Satzes verwandt werden; $37^1/_2$ Salpeter, 40 chlorsaures Kalium, $22^1/_2$ Schwefel, 8 Schiesspulvermehl, 28 geschlämmte Kreide geben eine passende Mischung. Die Färbung der Flamme kann man durch einen Zusatz von Strontianmischung erhöhen (Seite 640). — Austerschalen werden an den Küsten zur Gewinnung eines fetten gebrannten Kalkes benutzt und auch in den Laboratorien stellt man sich gebrannten Kalk bisweilen aus Austerschalen dar. Die durch Abkratzen und Abbürsten gereinigten Austerschalen geben, fein gepulvert, die präparirten Austerschalen (*Conchae praeparatae*) der Apotheken; die präparirten Krebssteine (*Lapides Cancrorum praeparati*) waren früher officinell, sind es hier und da auch jetzt noch.

Boussingault entdeckte bei Merida in Amerika ein Mineral, welches er als ein Doppelsalz von kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Natrium erkannte, der Formel $Na_2Ca(CO_3)_2 + 5H_2O$ entsprechend. Er nannte dasselbe nach Gay-Lussac: Gay-Lussit. Durch Erwärmen wird es wasserfrei und die beiden Salze lassen sich dann durch Wasser trennen. Fritzsche stellte das Doppelsalz künstlich dar, durch Vermischen einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium mit einer geringen Menge Chlorcalciumlösung und Durchschütteln des Gemisches. Bemerkenswerth ist, dass sich kohlensaures Calcium, selbst in grossen Stücken, in schmelzendem kohlensaurem Natrium mit Leichtigkeit und ohne Gasentwickelung auflöst. Die dünnflüssige Schmelze, welche beim Erkalten krystallinisch undurchsichtig erstarrt, entlässt erst bei Weissglühhitze Kohlensäure und wird dann dickflüssig (Knapp).

Das Mineral Baryto-Calcit ist $BaCa(CO_3)_2$ zusammengesetzt. Bitterspath, Dolomit, Magnesiakalkstein, Bitterkalk sind Verbindungen und Gemenge von kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium (siehe kohlensaures Magnesium).

Carbaminsaures Calcium, $(CO)_2\begin{matrix}O_2Ca\\(NH_2)_2\end{matrix}$. Das Salz wird als in Wasser unlösliche Gallerte durch Zusatz von frisch gelöstem carbaminsaurem Ammonium zu concentrirter Chlorcalciumlösung erhalten, und geht rasch in kohlensaures Calcium über.

Kieselsaures Calcium. — Gemenge von gepulvertem Marmor und Quarz liefern im Gebläseofen eine gesinterte oder geschmolzene Masse, je

nach dem Verhältnisse beider. Aus Kalkwasser und Calciumsalzlösungen fällen Kieselsäurehydrat und Lösungen von kieselsaurem Alkali kieselsaures Calcium. Der Niederschlag, welchen Ammon durch eine Lösung von neutralem kieselsaurem Natrium in verdünnten Calciumsalzlösungen erhielt, war gelatinös, in Salzsäure löslich, nach dem Trocknen eine durchscheinende Masse, auch etwas löslich in Wasser, vielleicht nicht unzersetzt.

In der Natur kommt kieselsaures Calcium namentlich in Doppelsilicaten sehr verbreitet vor. Tafelspath ist $CaSiO_3$; Apophyllit besteht aus wasserhaltigem Calciumsilicat und Fluorkalium ($4CaH_2Si_2O_6 + KFl + 4H_2O$). Die Zeolithe sind wasserhaltige Silicate von Kalk und Thonerde und eine ganze Reihe von ausgezeichneten Mineralien, so Chabasit, Glimmer, Granat bestehen ebenfalls aus Kalksilicat und Thonerdesilicat (siehe kieselsaure Thonerde). Datolith und Botryolith enthalten Kalk, Kieselsäure und Borsäure.

Titansaures Calcium, $CaTiO_3$. Dies Salz findet sich in der Natur als Perowskit und wird künstlich durch Zusammenschmelzen von Titansäure, kohlensaurem Kalium und Kalk bei sehr hoher Temperatur in würfelförmigen Krystallen vom specifischen Gewichte 4·1 erhalten (Ebelmen[1]).

Zirconsaures Calcium. — Ein saures zirconsaures Calcium entsteht nach Hiortdahl beim Erhitzen von Zircon oder einem Gemenge von Zirconerde und Kieselerde mit überschüssigem Chlorcalcium zum Hellrothglühen und Behandeln des Products mit verdünnter Salzsäure als glänzendes Krystallpulver.

Chromsaures Calcium. — Das neutrale Salz, $CaCrO_4 + 2H_2O$, entsteht, nach Bahr, durch Lösen von kohlensaurem Calcium in Chromsäurelösung und Verdunsten der braungelben Lösung in gelben, quadratischen Säulen, welche sich in 241·3 Thln. Wasser von 14° lösen[2]. Es scheidet sich auch allmälig aus, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung von chromsaurem Kalium mit einem Calciumsalze versetzt wird. Durch Lösen des Salzes in Chromsäurelösung und Verdunsten im Vacuum wird das dichromsaure Calcium, $CaCr_2O_7 + 3H_2O$, in kleinen, gelbbraunen Schuppen erhalten (Bahr).

Chromsaures Calcium-Kalium. — Sättigt man eine nicht sehr concentrirte Lösung von dichromsaurem Kalium mit Kalkhydrat, entfernt dann den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure und concentrirt die Lösung bei 30 bis 40° C., so erhält man, nach Schweitzer[3], gelbe, seidenglänzende, spiessige Krystalle von $K_2CrO_4, CaCrO_4 + H_2O$. Nach Duncan[4] und Rammelsberg[5] indessen enthalten sie 2 Mol. H_2O.

Die Krystalle gehören dem triklinen Systeme an, verlieren das Krystallwasser leicht und schmelzen bei Rothgluth zur rothen Flüssigkeit, die zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Auch die Salze, $K_2CrO_4, 4CaCrO_4, 2H_2O$ und $K_2CrO_4, 5CaCrO_4$, sind beschrieben

[1] Compt. rend. 32, 711. Vergl. Hautefeuille, Ann. chim. phys. [4] 4, 163. — [2] Siewert, Zeitschr. ges. Naturw. 19, 29. — [3] J. pr. Chem. 39, 261. — [4] Das. 50, 54. — [5] Pogg. Ann. 94, 517.

(Schweitzer, Bahr). J. B. Hannay[1]) erhielt zufällig die Doppelsalze $CaK_2SO_4CrO_4 + H_2O$ und $CaK_4SO_4(CrO_4)_2$ in flachen Prismen von prächtigem, jodbleiähnlichem Aussehen. Durch Wasser wurden sie in Kaliumchromat und Calciumsulfat zerlegt.

Molybdänsaures Calcium. — Das normale Salz, $CaMoO_4$, wird durch Fällen einer Lösung von normalem molybdänsaurem Ammonium mit Chlorcalcium in weissen, tetragonalen, mikroskopischen Pyramiden erhalten. Ein trimolybdänsaures Salz, $CaMo_3O_{10} + 6H_2O$, wird durch Kochen von kohlensaurem Calcium mit Wasser und Molybdänsäure und freiwilliges Verdunsten der Lösung erhalten und bildet seidenglänzende, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln. Lässt man die wie oben erhaltene Lösung schneller verdunsten, so entsteht ein tetramolybdänsaures Calcium, $CaMo_4O_{13} + 9H_2O$, als amorphe, durchsichtige Masse, und lässt man eine Lösung des normalen Salzes in Salzsäure freiwillig verdunsten, so erhält man kleine, glasglänzende, schiefe Prismen eines sauren Salzes, $CaH_2Mo_8O_{26} + 17H_2O$, [Ullik[2]), Schultze[3])].

Wolframsaures Calcium. — Das Mineral Tungstein oder Scheelit ist neutrales wolframsaures Calcium, $CaWO_4$. Dasselbe bildet weisse oder bräunliche tetragonale Krystalle vom specifischen Gewichte 5·9 bis 6·08 und ist nach Genth[4]) dimorph, indem es sich auch in rhombischen Formen erhalten lässt. Durch wechselseitige Zersetzung löslicher Calciumsalze und neutraler Wolframsäuresalze wird das Salz als weisser Niederschlag erhalten, der in Wasser, selbst in etwas angesäuertem Wasser, unlöslich ist. Beim Digeriren mit starker Salzsäure oder Salpetersäure wird daraus die Wolframsäure abgeschieden. — Um wolframsaures Calcium genau in der Form, wie es als Mineral vorkommt, zu erhalten, schmilzt man, nach Manross[5]), wasserfreies wolframsaures Natrium in einem hessischen Tiegel mit einem Ueberschusse von reinem Chlorcalcium bei mässiger Glühhitze. Nach dem langsamen Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgekocht, wobei die Krystalle der Verbindung mehr oder weniger gross zurückbleiben.

Sie bilden quadratische Octaëder vom specifischen Gewichte 6·076. Nach Debray lassen sich die Krystalle auch durch Glühen eines Gemisches von wolframsaurem Kalium mit Kalk im Salzsäurestrome erhalten.

Metawolframsaures Calcium, $CaW_4O_{13} + 10H_2O$, wird durch Eintragen von kohlensaurem Calcium in heisse Metawolframsäure erhalten (Scheibler).

Vanadinsaures Calcium, $Ca(VO_3)_2 + 4H_2O$, scheidet sich allmälig aus einem Gemische von Chlorcalcium und metavanadinsaurem Ammonium in weissen oder gelblichweissen Rinden ab und ist in Wasser nicht schwer löslich.

Pyrovanadinsaures Calcium, $Ca_2V_2O_7 + 5H_2O$, entsteht als weisser Niederschlag beim Zusatz von pyrovanadinsaurem Natrium zu wässerigem Chlorcalcium.

---

[1]) Chem. Soc. J. 1877, 2, 399. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 320. — [3]) Darst. kryst. Molybdänverb. Göttingen 1862, 20. — [4]) Sill. Am. J. [2] 28, 252. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 81, 243; vergl. auch 82, 356.

Das divanadinsaure Salz, $CaV_4O_{11} + 9H_2O$, bildet sich beim Verdunsten der gemischten Lösungen von Chlorcalcium und divanadinsaurem Alkali in grossen, pommeranzenrothen Krystallen von goldgelbem Flächenschimmer.

Calcium und Schwefel.

Wir kennen bis jetzt drei Verbindungen von Calcium und Schwefel; sie bestehen aus 1 Atom Calcium und resp. 1, 4 und 5 Atomen Schwefel. Nur das Sulfuret CaS hat in fester Form erhalten werden können, die übrigen Sulfide sind nur in Lösung oder in Verbindung mit Kalk gekannt.

Einfach-Schwefelcalcium.

Formel: CaS. — Moleculargewicht = 72.

Diese Verbindung wird nach Schöne leicht völlig rein durch Glühen von kohlensaurem Calcium in einem Gemische von Kohlensäuregas und Schwefelkohlenstoffdampf erhalten.

Sie resultirt ferner beim Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas:



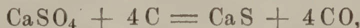
$$CaO + H_2S = CaS + H_2O,$$

und beim Glühen von schwefelsaurem Calcium in Wasserstoffgas:



$$CaSO_4 + 4H_2 = CaS + 4H_2O.$$

Wird schwefelsaures Calcium mit Kohle innig gemengt und geglüht, so entsteht ebenfalls Schwefelcalcium:



$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO,$$

aber man erhält das Präparat gemengt entweder mit überschüssiger Kohle oder mit unzersetztem schwefelsaurem Calcium. Man nimmt auf 7 Thle. entwässerten Gyps etwa 3 Thle. Kohle. Für die Bereitung nach grösserem Maassstabe ist fette Steinkohle zu empfehlen (siehe Baryumsulfuret). Der Sodarückstand besteht wesentlich aus Schwefelcalcium (Seite 406).

Das reine Schwefelcalcium ist erdig, weiss, mit einem Stiche ins Gelbliche. Nach dem Bestrahlen durch Sonnenlicht leuchtet es im Dunkeln (Canton's Phosphor). In Wasser ist es sehr wenig löslich (in 12500 Thln. bei 12·6°, S. 394) und wird auch erst durch längeres Behandeln mit demselben zersetzt, indem Calciumsulfhydrat und Calciumhydroxyd entstehen:



$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2.$$

1 Liter Wasser nimmt innerhalb 48 Stunden bei

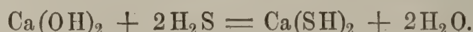
10^0 . . .	0·15 g CaS	60^0 . . .	0·48 g CaS
18 . . .	0·23 „ „	90 . . .	0·33 „ „
40 . . .	0·30 „ „		

resp. deren Zersetzungsproducte auf. Gegenwart von Kochsalz vermindert die Löslichkeit, schwefelsaures Natrium vermehrt sie. Eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natrium wirkt kaum auf das Schwefelcalcium, leichter eine verdünnte (Kolb[1]). Beim Kochen mit Wasser und Schwefel geht Vierfach-Schwefelcalcium, CaS_4, in Lösung. Die Bildungswärme des Schwefelcalciums ist nach Sabatier[2]) pro Mol. (Ca, S) 92000 Wärmeeinheiten.

Calciumsulfhydrat.

Formel: $Ca(SH)_2$. — Moleculargewicht = 106.

Diese Verbindung entsteht, wie eben angegeben, wenn Einfach-Schwefelcalcium mit Wasser behandelt wird. Ausserdem wird eine Lösung derselben erhalten, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch Kalkmilch leitet:



$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(SH)_2 + 2H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf trocknes Kalkhydrat (gelöschten Kalk) entsteht es auf gleiche Weise; der Gaskalk, der zum Reinigen des Leuchtgases benutzte Kalk, enthält Sulfhydrat. Wird die Lösung des Sulfhydrats verdampft, so zerfällt das Sulfhydrat in Schwefelcalcium und Schwefelwasserstoff. Nach Pelouze wird es durch Kalkhydrat nicht in Schwefelcalcium übergeführt.

Das Sulfhydrat ist durch seine Wirkung auf Haare ausgezeichnet. Bestreicht man nämlich eine behaarte Fläche mit einem Breie, welchen es enthält (zur Consistenz eines dicken Rahms verdünnter Kalkbrei, durch welchen man Schwefelwasserstoff geleitet hat, bis er blaugrau geworden), so lassen sich nach wenigen Minuten die Haare leicht und vollständig mit einem stumpfen Messer abschaben (Böttger). Der Brei ist aber so ätzend, dass er sich zur Entfernung des Barthaares nicht eignet; der Gaskalk wird zum Enthaaren der Häute, für das Gerben derselben im ausgedehnten Maassstabe angewandt (Grünkalk).

Vierfach-Schwefelcalcium.

Formel: CaS_4. — Moleculargewicht = 168.

Diese Verbindung entsteht, wenn man 1 Mol. Einfach-Schwefelcalcium mit 3 Atomen Schwefel und Wasser zusammenbringt. Aus der Lösung kann man sie jedoch nicht krystallisirt erhalten, dieselbe zersetzt sich bei einer gewissen Concentration durch den Einfluss des Wassers, es entweicht

---

[1]) Ann. chim. phys. [4], 7, 126; 8, 150. — [2]) Compt. rend. 88, 651.

Schwefelwasserstoff und es scheidet sich eine feste Masse aus, ein Gemenge von Kalkhydrat, Einfach-Schwefelcalcium und Schwefel.

Das Calcium hat vorzugsweise Neigung, mit Schwefel das Vierfach-Schwefelcalcium zu bilden; versucht man, durch Zusammenbringen des Einfach-Schwefelcalciums mit weniger als 3 Atomen Schwefel schwefelärmere Sulfide zu erhalten, so entsteht doch stets Vierfach-Schwefelcalcium, während das übrige Sulfuret Sulfhydrat und Hydrat gibt.

Von den Verbindungen des Vierfach-Schwefelcalciums mit Kalk wird unten die Rede sein (siehe Kalkschwefelleber).

Fünffach-Schwefelcalcium.

Formel: CaS_5. — Moleculargewicht = 200.

Die wässerige Lösung des Vierfach-Schwefelcalciums kann noch 1 Atom Schwefel aufnehmen; die Lösung enthält dann das Fünffach-Schwefelcalcium, wird aber beim Eindampfen zersetzt. Bei Siedhitze löst die Lösung des Fünffach-Schwefelcalciums noch Schwefel auf, dieser scheidet sich aber beim Erkalten ab.

Wird Einfach-Schwefelcalcium bei Zutritt von Luft wiederholt mit Wasser behandelt, und verdampft man die gemischten Auszüge, welche, wie aus Früherem sich ergibt, Calciumsulfhydrat und Kalkhydrat enthalten, in denen aber auch unterschwefligsaures Calcium durch Einwirkung der Luft entstanden ist, in einer Retorte, so entweicht viel Schwefelwasserstoff, es lagert sich etwas Gyps ab, und schliesslich scheiden sich aus der sehr concentrirten, gelben Flüssigkeit goldgelbe, spiessige Krystalle aus, welche, nach H. Rose, aus 1 Mol. Fünffach-Schwefelcalcium, 5 Mol. Kalk und 20 Mol. Wasser bestehen: $5 CaO, CaS_5 + 20 H_2O$. Die Bildung dieses Oxysulfids kommt auf folgende Weise zu Stande. Das Sulfhydrat zerfällt in Schwefelwasserstoff und Einfach-Schwefelcalcium, das unterschwefligsaure Calcium zerfällt in schwefligsaures Calcium und Schwefel, welcher letztere das Einfach-Schwefelcalcium in Fünffach-Schwefelcalcium verwandelt, und dies gibt mit dem vorhandenen Kalke die fragliche Verbindung.

Kalk-Schwefelleber.

Hepar Sulfuris calcareum, Calcaria sulfurata.

Wenn man fein gepulverten gebrannten Kalk oder pulveriges Kalkhydrat (gelöschten Kalk) innig mit dem gleichen oder halben Gewichte gepulverten Schwefels mengt, das Gemenge in einem Tiegel mit auflutirtem Deckel unter allmäliger Steigerung der Temperatur zum Glühen erhitzt und etwa eine halbe Stunde lang glüht, so resultirt die Kalkschwefelleber, ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Calcium. Die Wechselwirkung zwischen Kalk und Schwefel ist wesentlich gleich der Wechselwirkung zwischen kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem Natrium

und Schwefel, bei welcher Kalischwefelleber oder Natronschwefelleber resultirt (S. 245 u. 445), nur kann nicht Unterschwefligsäuresalz gebildet werden, weil dies bei Glühhitze nicht bestehen kann, und aus gleichem Grunde kann nicht ein Polysulfid des Calciums entstehen. Kohlensaures Calcium ist zur Bereitung der Kalkschwefelleber nicht geeignet, weil der Schwefel verdampft, ehe er auf diesen einwirkt.

Die Kalkschwefelleber ist grauweiss, gelblich oder röthlich und gibt mit heissem Wasser eine Lösung, welche wesentlich Einfach-Schwefelcalcium oder Sulfhydrat enthält, also mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Sie wurde früher und wird auch jetzt wohl noch als Arzneimittel benutzt, diente auch zur Bereitung der Hahnemann'schen Weinprobe (siehe Schwefelwasserstoff).

Setzt man dem Gemenge von Kalk und Schwefel Kohle zu, so kann, wie leicht ersichtlich, die aus demselben dargestellte Kalkschwefelleber nicht schwefelsaures Calcium enthalten, da die Kohle diesen in Schwefelcalcium verwandelt, sie besteht dann wesentlich aus Einfach-Schwefelcalcium. Manche Pharmacopoeen schreiben diesen Zusatz von Kohle vor und andere lassen das Präparat durch Glühen von schwefelsaurem Calcium und Kohle darstellen, wo es dann ebenfalls Einfach-Schwefelcalcium ist (siehe oben).

Kocht man Kalkhydrat mit Wasser und Schwefel, so entsteht eine Lösung von Kalkschwefelleber, welche Schwefelcalcium und unterschwefligsaures Calcium enthält, in Folge desselben Processes, welcher beim Kochen von Kalilauge (oder Natronlauge) mit Schwefel vor sich geht (S. 241). — Wird Schwefel in hinreichender Menge angewandt, so ist das entstandene Schwefelcalcium das Fünffach-Schwefelcalcium. Die Lösung ist dann gelb und lässt auf Zusatz von Salzsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, 4 Atome Schwefel als *Sulfur praecipitatum* fallen, zu dessen Darstellung sie dient (siehe *Sulfur praecipitatum*). Wegen der stark alkalischen Reaction wird sie auch als alkalische Lauge benutzt; auch als Antichlor verwendet man sie.

Wird eine Lösung von Kalkschwefelleber durch einstündiges Kochen von 3 Thln. gebranntem und gelöschtem Kalk, 1 Thl. Schwefel und 20 Thln. Wasser bereitet, und lässt man die Lösung über dem Bodensatze stehen, so findet man in diesem, oder auf diesem, nach einigen Tagen orangefarbene, nadelförmige Krystalle. Sie wurden zuerst von Herschel bemerkt. Nach Schöne kommt demselben die Formel $3CaO, CaS_4 + 12H_2O$ zu. Die Krystalle sind schwierig in grösserer Menge rein zu erhalten; es ist nach Schöne zweckmässig, die Flüssigkeit von dem Bodensatze heiss zu filtriren und dieselbe auf frisches Kalkhydrat zu giessen. Sie bilden sich nur bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Calcium und werden durch Wasser in Polysulfid und Kalkhydrat zerlegt.

Als Buchner die durch Glühen von 1 Thl. Schwefel und 2 Thln. Kalk resultirende Kalkschwefelleber mit Essigsäure in zur Zersetzung unzureichender Menge übergoss und die Flüssigkeit, nachdem die Gasentwickelung nachgelassen, in einem verschlossenen Gefässe wochenlang stehen liess, erhielt er spiessige, goldgelbe Krystalle eines Oxysulfids. Dieselben Krystalle beobachteten Buchholz und Brandes, in einer mit Salzsäure versetzten Kalkschwefelleberlösung, beim Stehen derselben in einem verschlossenen Gefässe. H. Rose bekam sie auch beim Ein-

dampfen einer Lösung von Calciumsulfhydrat, und als er eine durch Kochen von Schwefelcalcium mit Wasser und weniger als 3 Atomen Schwefel dargestellte Kalkschwefelleberlösung über Kalkhydrat stehen liess. Diese Krystalle sind nach der Formel $4\,CaO, CaS_4 + 18\,H_2O$ zusammengesetzt (vergl. S. 407) und werden ebenso leicht wie die ersteren zersetzt. Nach Schöne scheint ihre Entstehung durch Vorhandensein von Calciumsulfhydrat, neben Vierfach-Schwefelcalcium und Kalkhydrat, bedingt zu sein, denn in allen Lösungen, welche das erstere nicht enthielten, wurde von ihm nie die Bildung der Buchner'schen Krystalle wahrgenommen. Nach Stahlschmidt ist diese Verbindung auch in den gelben Schwefellaugen, welche sich bei der Oxydation des Sodarückstandes an der Luft bilden, enthalten und scheidet sich aus diesen bei längerem Aufbewahren in langen, orangerothen Spiessen, sogleich bei Zusatz von Alkohol in schillernden Blättchen aus (S. 407).

Calcium und Selen.

Verbindungen dieser beiden Elemente sind im reinen Zustande nicht bekannt. Nach Berzelius [1]) entsteht ein fleischrother Niederschlag bei Zusatz von Einfach-Selenkalium zu wässerigem Chlorcalcium, und beim Glühen von Selen mit Kalk entsteht eine hellbraune Masse, die wahrscheinlich Selencalcium und selenigsaures Calcium enthält. Selenwasserstoff wird von Kalkwasser bei Luftabschluss lebhaft absorbirt, indem eine wasserhelle Flüssigkeit entsteht. An der Luft scheidet sich daraus Selencalcium in dunkelbraunen, vierseitigen Säulen ab.

Calcium und Phosphor.

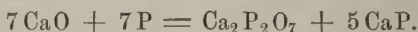
Vigier erhielt Phosphorcalcium durch Erhitzen von Calcium und Phosphor unter Steinöl, oder Steinkohlentheeröl, und Beseitigen des überschüssigen Phosphors mittelst Schwefelkohlenstoff als schwärzliches Pulver, das durch Wasser und Säuren unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt wurde.

Ein Gemenge von phosphorsaurem Calcium und Phosphorcalcium resultirt, wenn man auf glühende Stücke von gebranntem Kalk nach und nach Stücken Phosphor wirft, oder wenn man über glühende Stücke

[1]) Schw. J. 23, 443.

Kalk Phosphordampf leitet. Das Specielle des Verfahrens siehe bei Phosphorwasserstoff, 2. Abth., S. 311, und bei unterphosphorigsaurem Calcium, S. 592.

Wie beim Glühen von Kalk mit Schwefel Schwefelcalcium und schwefelsaures Calcium entstehen, so bilden sich in unserem Falle Phosphorcalcium und phosphorsaures Calcium. Paul Thénard hat die Zusammensetzung des mit Sorgfalt bereiteten Products ermittelt. Er fand darin auf 2 Mol. pyrophosphorsaures Calcium 5 Mol. eines Phosphorcalciums, welches auf 2 Atome Calcium 1 Atom Phosphor enthielt, wonach sich der Process der Bildung durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:



$$7\,CaO + 7\,P = Ca_2P_2O_7 + 5\,CaP.$$

Von luftfreiem Wasser wird dies Phosphorcalcium auf die Weise zersetzt, dass sich das Calcium zu Kalk oxydirt, während der Phosphor mit dem Wasserstoffe zu flüssigem Phosphorwasserstoff, PH_2, zusammentritt:



$$CaP + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + PH_2.$$

Die Flüssigkeit wird alkalisch und enthält kaum eine Spur von unterphosphoriger Säure; aber bleibt sie sich überlassen, so zersetzt sich der flüssige Phosphorwasserstoff, PH_2, in festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2, und in gasförmigen, entzündlichen Phosphorwasserstoff, PH_3:



$$10\,PH_2 = 6\,PH_3 + P_4H_2.$$

Allmälig fängt dann auch der feste Phosphorwasserstoff an, unter dem Einflusse der Kalkerde das Wasser zu zersetzen, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich unterphosphorigsaures Calcium. Beim Uebergiessen des Phosphorcalciums mit starker Salzsäure tritt das Chlor derselben an das Calcium, der Wasserstoff an den Phosphor; aber die Verbindung PH_2 zersetzt sich sogleich in PH_2 und PH_3, so dass nicht einmal so viel von der flüssigen Verbindung übrig bleibt, um die gasförmige Verbindung PH_3 selbst entzündlich zu machen. Mit schwacher Salzsäure erhält man dieselbe aber selbstentzündlich.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Calciums.

Das Calcium wird entweder als schwefelsaures oder als kohlensaures Calcium bestimmt. 100 schwefelsaures Calcium entsprechen 41·18 Thle. CaO oder 29·41 Ca; 100 kohlensaures Calcium 56 CaO oder 40 Ca.

In schwefelsaures Calcium lässt sich das Calcium aller solcher Verbindungen überführen, aus denen bei der Einwirkung von Schwefelsäure der mit dem Calcium oder Kalk verbundene Körper in flüchtiger Verbindung abgeschieden wird. Man behandelt die Verbindungen mit Schwefelsäure, mehr oder weniger verdünnter, dampft ein und verjagt den Ueberschuss an Schwefelsäure.

Calciumsalze der organischen Säuren geben, bei Zutritt der Luft geglüht, kohlensaures Calcium als Rückstand. Da das kohlensaure Calcium bei starkem Erhitzen Kohlensäure entlässt, namentlich wenn Kohle vorhanden ist, so muss man den Rückstand stets mit kohlensaurem Ammonium

behandeln, um zu sehen, ob Gewichtszunahme stattfindet, eventuell die Behandlung mit kohlensaurem Ammonium wiederholen, bis das Gewicht unverändert bleibt. Nach Fresenius geschieht die Behandlung mit kohlensaurem Ammonium am besten auf die Weise, dass man den Rückstand im Tiegel mit Wasser befeuchtet, ein Stück kohlensaures Ammonium darauf legt, eintrocknet und erhitzt.

Aus Lösungen solcher Calciumverbindungen, welche durch kohlensaures Ammonium nicht, wie z. B. das phosphorsaure Calcium, unverändert gefällt werden, kann man durch kohlensaures Ammonium kohlensaures Calcium fällen. Der Lösung des kohlensauren Ammoniums gibt man etwas Ammoniakflüssigkeit hinzu, und nachdem man dieselbe der Lösung der Calciumverbindung in hinreichender Menge zugesetzt hat, digerirt man längere Zeit hindurch in der Wärme. Das auf dem Filter gesammelte kohlensaure Calcium wird, nach dem Verbrennen des Papiers, mit kohlensaurem Ammonium behandelt, wie vorhin beschrieben. Hat sich bei dem Fällen des kohlensauren Calciums ein Theil desselben krystallinisch an die Wand des Becherglases angesetzt, so löst man diesen in ein wenig säurehaltigem Wasser und fällt die Lösung in einer kleinen Kochflasche siedend heiss mit kohlensaurem Ammonium. — Selbstverständlich kommt dieses kohlensaure Calcium zu dem übrigen aufs Filter.

Noch vollständiger als durch kohlensaures Ammonium wird aus den fraglichen Lösungen das Calcium durch oxalsaures Ammonium als oxalsaures Calcium gefällt; dies Fällungsmittel ist daher das üblichste. Man macht die Lösung durch Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch und lässt sie, nachdem das Fällungsmittel zugesetzt ist, längere Zeit hindurch an einem temperirten Orte stehen. Das auf dem Filter gesammelte oxalsaure Calcium wird durch Erhitzen im Tiegel, bis zum Verbrennen des Filters, zu kohlensaurem Calcium, das man, wie oben angegeben, mit kohlensaurem Ammonium behandelt. Der nach der Fällung an der Wand des Becherglases festsitzende Antheil oxalsauren Calciums muss mittelst eines scharfen Federbartes abgerieben werden.

Auch aus, von Salpetersäure oder Salzsäure sauren Lösungen von Calciumverbindungen, die man nicht durch Ammoniakflüssigkeit ammoniakalisch machen darf, z. B. aus der Lösung von phosphorsaurem Calcium in salzsäurehaltigem Wasser, lässt sich das Calcium durch oxalsaures Ammonium sehr vollständig als oxalsaures Calcium fällen, wenn man nur Sorge trägt, an die Stelle der Salzsäure (oder Salpetersäure) eine schwächere Säure in die Flüssigkeit zu bringen. Dies kann durch Zugeben einer Lösung von essigsaurem Natrium geschehen, oder dadurch, das man oxalsaures Ammonium in hinreichendem Ueberschusse anwendet. Ist es gerathener, die Phosphorsäure vor der Fällung des Kalkes zu beseitigen, so wird operirt, wie es 2. Abth., S. 378 beschrieben.

Wegen der erheblichen Löslichkeit des schwefelsauren Calciums in Wasser, und namentlich saurem oder salzhaltigem Wasser, wird die Fällung des Calciums als schwefelsaures Calcium (Gyps) nur sehr ausnahmsweise vorgenommen. Man muss dann Alkohol in reichlicher Menge in die Flüssigkeit bringen, das Wasser durch starken Weingeist ersetzen, worin der Gyps unlöslich ist. Daraus ergibt sich, dass diese Fällung auch nur angewandt werden kann, wenn Substanzen, die ebenfalls in Weingeist unlöslich sind, nicht gleichzeitig vorkommen.

In vielen Fällen anwendbar ist die folgende, von Kraut empfohlene indirecte maassanalytische Bestimmung des Calciums, resp. Kalkes. Man lässt zu der Lösung, in welcher das Calcium oder der Kalk bestimmt werden soll, und welche in eine Maassflasche gebracht ist, ein gemessenes Volumen Zehntel-Oxalsäurelösung fliessen, das mehr als ausreicht zur vollständigen Fällung des Kalkes, macht die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch, erhitzt sie zum Sieden, lässt sie erkalten, verdünnt sie bis zur Marke der Maassflasche, schüttelt durch und filtrirt sie durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas. Von dem Filtrate wird ein einfacher Theil des Volumens der Flüssigkeit der Maassflasche in eine geräumige Kochflasche gemessen (mittelst der Pipette), durch concentrirte Schwefelsäure stark sauer gemacht, und die Menge der vorhandenen Oxalsäure durch Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerthe (auf Oxalsäure) ermittelt. Man berechnet aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Chamäleonlösung die Anzahl Cubikcentimeter, welche für die ganze Menge Flüssigkeit der Maassflasche würde verbraucht sein und zieht diese von der Anzahl Cubikcentimeter der Lösung ab, welche für das angewandte Volumen Oxalsäurelösung nöthig gewesen wäre. Die Differenz ist die Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche auf die als oxalsaures Calcium gefällte Oxalsäure kommt. Jedes Cubikcentimeter Zehntel-Oxalsäurelösung entspricht 0·0028 g Kalk. Dies maassanalytische Verfahren führt sehr rasch zum Ziele, denn man beschleunigt das Abkühlen der Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser und braucht begreiflich bei dem Filtriren nicht zu warten, bis die ganze Menge Flüssigkeit auf's Filter gebracht ist. Es ist auch sehr genau, wenn man die gefällte Flüssigkeit so verdünnt, dass das Volumen des darin vorhandenen Niederschlags nicht in Betracht kommt. Von der berechneten Chamäleonlösung pflegt man 0·1 ccm für die bleibende Röthung abzuziehen. Seine Anwendbarkeit beschränkt sich nicht allein auf Lösungen reiner Calciumverbindungen, sondern erstreckt sich auch auf Flüssigkeiten, in denen neben diesen Verbindungen andere Verbindungen vorhanden sind, wenn diese nur nicht durch Oxalsäure gefällt werden. Die folgende Bestimmung des Kalkgehaltes eines Brunnenwassers mag hier eine Stelle finden.

100 ccm des Wassers wurden in eine Maassflasche gebracht, welche bis zur Marke 300 ccm fasste, und 50 ccm Zehntel-Oxalsäurelösung (für weniger kalkreiches Wasser reichen 25 ccm aus) und Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt. Dann wurde bis zum Sieden erhitzt, abgekühlt, bis auf 300 ccm verdünnt, umgeschüttelt und filtrirt.

200 ccm des Filtrats wurden mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure angesäuert und mit einer Chamäleonlösung titrirt, von welcher 43·6 ccm 50 ccm Zehntel-Oxalsäurelösung entsprechen. Verbraucht: 10·4 ccm Chamäleonlösung; 300 ccm des Filtrats (= 100 ccm Wasser) würden also 15·6 ccm der Lösung erfordert haben; für die bleibende Röthung 0·1 ccm abgezogen, bleiben 15·5 ccm. Diese abgerechnet von 43·6 ccm bleiben 28·1 ccm, welche 32·2 ccm Zehntel-Oxalsäurelösung entsprechen (43·6 : 50 = 28·1 : 32·2). 32·2 ccm Zehntel-Oxalsäurelösung zeigen aber 32·2 . 0·0028 = 0·090 g Kalk an. 100 ccm des Wassers enthalten also 90 Milligr. Kalk, 100 000 Thle. Wasser 90 Thle. Kalk.

Zur Entfernung der Erzmetalle und Erdmetalle von dem Calcium

dienen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak. Beim Abfiltriren ammoniakalischer Calciumsalz-Lösungen hat man zu beachten, dass sich aus denselben, durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft, kohlensaures Calcium ausscheidet, das sich dem Niederschlage beimengt. Es ist daher sehr oft nöthig, den Niederschlag wiederum zu lösen und die Fällung nochmals vorzunehmen. Eisenoxyd und Thonerde lassen sich von Kalk durch Erhitzen der verdünnten, mit essigsaurem Natrium vermischten Lösung trennen.

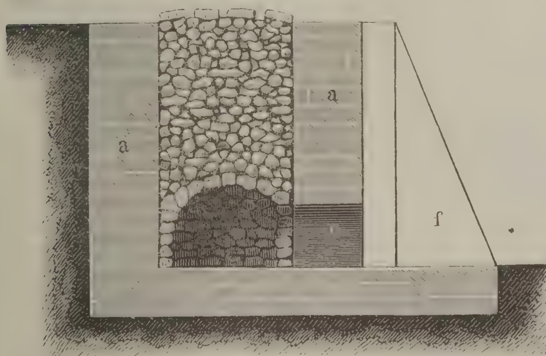
Das Kalkbrennen.

Es ist oben, S. 529, gesagt worden, dass man den Kalk, für die ausgedehnten Verwendungen, welche derselbe erleidet, aus den in der Natur häufiger vorkommenden Arten des kohlensauren Calciums, nach grossem Maassstabe, in besonderen Oefen, den Kalköfen, bereitet. Die Operation, welche, wie wir wissen, im Erhitzen, Glühen, des kohlensauren Calciums, bis zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure besteht, heisst das Brennen des Kalkes, das Kalkbrennen; daher der Name gebrannter Kalk.

Was in Bezug auf Kalköfen und Kalkbrennen von allgemeinerem Interesse ist, mag in dem Folgenden Platz finden; das Specielle muss den technologischen Werken überlassen bleiben.

Fig. 140 zeigt einen Kalkofen der einfachsten Art. Er besteht aus einem cylindrischen (oder eiförmigen) gemauerten Schachte *a a* mit einer unteren, seitlichen, gewölbten Heizöffnung *c*. Er wird in einen Hügel oder Berg hinein gebaut, und es führt ein mässig ansteigender Weg zu seiner oberen Oeffnung, der Gicht, um das Material, gewöhnlich Kalkstein, zu dieser karren zu können.

Fig. 140.



Soll der Ofen beschickt werden, so baut man zuerst auf der Sohle desselben ein nach der Heizöffnung offenes Gewölbe aus grösseren, ausgesuchten Kalksteinen auf, und bildet so einen gewölbten Feuerraum. Dann füllt man den Ofen, durch die Gicht, mit Steinen vollends an, und zwar nicht ohne Sorgfalt, sondern indem man die grösseren Steine in die Mitte bringt und dahin trachtet, dass überall gleiche Zwischenräume bleiben, die Beschickung des Ofens überall gleich dicht ist, so dass sie nicht an einer Stelle leichter, als an einer anderen, von der Feuerluft durchzogen werden kann. Obenauf gibt man, als Decke,

eine Lage kleiner Steine (Grus), auch wohl eine Lage platter Steine (Deckplatten).

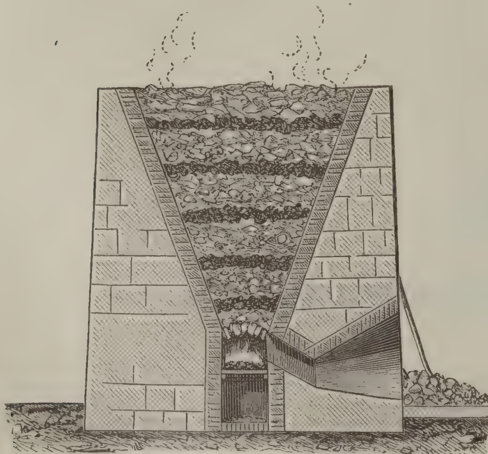
Nach dem Einsetzen der Steine wird der Ofen mit Reisigholz langsam angeheizt, dann wird allmälig die Hitze, durch solideres Holz, bis zur vollständigen Gahre der Steine gesteigert.

Beim Beginn des Heizens, wo die Temperatur des Ofens niedrig ist, verdichtet sich auf den Steinen das in dem Heizmateriale vorhandene und aus demselben entstehende Wasser; die Steine werden nass. Der Luftzug ist in dieser Periode, wegen der niederen Temperatur des Schachtes, noch schwach, die Verbrennung des Heizmaterials unvollständig; es setzt sich Russ auf den Steinen ab und es entweicht aus der Gicht zuerst Wasserdampf, schwere weisse Nebel bildend, dann dicker schwarzer Rauch. Je höher aber die Temperatur des Ofens wird, desto mehr blau wird der Rauch und desto mehr vermindert sich derselbe; der Russ auf den Steinen verbrennt, sie werden hellfarbig. Die an der Gicht zum Vorschein kommenden Flammen, anfangs dunkel und russend, werden im weiteren Verlaufe des Brennens immer heller und russfreier. Erscheint der Kalkstein, von der Gicht ab gesehen, unter der Decke, als eine weissglühende, gleichsam wollige, lockere Masse, so ist derselbe gahr gebrannt, in Kalk verwandelt, der Process zu Ende. Man lässt den Ofen abkühlen; nach 12 Stunden ungefähr kann der Kalk gezogen werden.

Stellt die Sohle des Ofens einen Rost dar — sie wird dann über einem Aschenraume aus gebrannten Steinen, gewölbt, durchbrochen, gemauert — so ist der Ofen schon ein verbesserter zu nennen. Nicht allein, dass dann Holz in demselben besser verbrennt, es können auch Torf und manche Sorten Braunkohlen zum Heizen verwandt werden.

Wesentlich verschieden von den beschriebenen Kalköfen sind Kalköfen der in Fig. 141 abgebildeten Art. Die Beschickung desselben besteht aus abwechselnden Schichten Kalkstein und Heizmaterial, das hier Steinkohle, oder Braunkohle, oder Cokes sein muss. Ihr runder Schacht ist trichterförmig und im unteren, senkrechten Raume liegt ein Rost über dem Aschenraume. Oberhalb des Rostes geht seitlich ein Canal schräg ab, der vermauert oder durch eine eiserne Thür geschlossen werden kann.

Fig. 141.



Soll der Ofen besetzt werden, so bringt man auf den Rost, über etwas Stroh, Reisig und dünn gespaltenes Holz, eine Lage des Heizmaterials, auf diese eine Lage Kalkstein, in nicht zu grossen und ziemlich gleich grossen Stücken, auf diese wieder eine Lage Heizmaterial, dann wieder eine Lage Kalksteine und so fort.

Der seitliche Canal ist verschlossen. Durch unter den Rost gehaltenes Strohfeuer entzündet man das Reisig; dies setzt das Heizmaterial (die Steinkohlen) in Brand, und so verbreitet sich, nach und nach, das Feuer bis zur oberen Lage Heizmaterial. Jede Lage Heizmaterial brennt die über ihr liegende Schicht Kalkstein. Ist das Feuer bis obenhin gelangt, die oberste Lage Kalkstein gar gebrannt, so lässt man den Ofen erkalten; dann zieht man den Kalk unten aus dem seitlichen Canale aus, welcher deshalb der Abzug heisst.

Man erkennt leicht, was bei der Besetzung und dem Betriebe des Ofens noch zu beachten ist. Die unteren Lagen Heizmaterial müssen stärker, oder die Lagen Kalkstein dünner sein, als die oberen. Wenn nämlich die oberen Lagen Heizmaterial in Brand kommen, so ist der untere Theil des Ofens schon glühend; die Wirkung dieser Lagen wird also von der glühenden Luft unterstützt. Die unterste Lage Heizmaterial muss aus grösseren Stücken bestehen und die darüber kommende Lage Kalkstein wird mit Sorgfalt, gewölbeartig, aufgebracht. Diese muss nämlich die durch den Rost einströmende Luft möglichst gleichmässig vertheilen. Der Luftzutritt muss sich reguliren lassen und regulirt werden; das Heizmaterial darf weder zu rasch noch zu langsam verbrennen.

Bisweilen fehlt an dem abgebildeten Ofen der Abzug; der Rost besteht dann aus lose liegenden Roststäben, und diese werden, nachdem der Brand beendet ist, herausgezogen, so dass der Kalk in den Aschenraum fällt und von hier abgezogen wird. Bisweilen ist, im Gegensatze hierzu, der Abzug vorhanden, aber kein Rost; das Anzünden des Ofens geschicht dann durch den Abzug und durch diesen gelangt die Luft in den Ofen.

Kalköfen der vorstehend beschriebenen Art werden periodische Kalköfen genannt, weil man sie, wie wir gesehen haben, periodisch benutzt. Sie werden besetzt, nach dem Brande lässt man sie erkalten, man zieht den Kalk, besetzt sie wiederum, brennt u. s. f. Der Vorwurf, welchen man dieser Art von Kalköfen mit Recht machen kann, ist der, dass ihr Mauerwerk nach jedem Brande von Neuem erhitzt werden muss und dass bei der in Fig. 140 abgebildeten Unterart, die Hitze gänzlich unbenutzt bleibt, welche der Kalk nach dem Brennen besitzt. Wo daher der Absatz an Kalk hinreichend gross ist, wendet man sogenannte continuirliche Kalköfen an, in denen das Kalkbrennen ohne Unterbrechung fortgeht, indem der gebrannte Kalk von Zeit zu Zeit unten ausgezogen und Kalkstein oben nachgefüllt wird.

Der in Fig. 141 abgebildete Kalkofen kann ohne Weiteres als continuirlicher Ofen benutzt werden. Wenn nämlich, bei dem beschriebenen Verlaufe des Processes, der Kalk im unteren Theile des Ofens gar ist, öffnet man die Thür des Abzugs und zieht eine gewisse Menge des Kalkes heraus. Begreiflich sinkt die Beschickung des Ofens nach; man gibt nun, nachdem der Abzug wieder geschlossen, oben neue Schichten von Heizmaterial und Kalkstein auf. So fährt man alle 6 oder 12 Stunden fort, Kalk zu ziehen und neue Schichten aufzugeben. Der Ofen bleibt hier fortwährend glühend, wenn er nach dem Anheizen in die gehörige Gluth gekommen ist, und man kann dann die Menge des Heizmaterials, im Verhältniss zur Menge des Kalksteins, sehr vermindern, während man anfangs, beim Anheizen, mit dem Heizmateriale nicht geizen darf, um den Kalk gehörig gar zu erhalten.

Wesentlich verschieden von diesen Oefen sind die continuirlichen Oefen, deren Einrichtung durch Fig. 142 und 143 veranschaulicht wird. Ausserhalb des Schachtes *A* befinden sich in einer gewissen Höhe über der Sohle drei Feuerungen (*i* in Fig. 142 und $g\,g'\,g''$ in Fig. 143). Die Flamme aus diesen Feuerungen schlägt durch die Oeffnungen $c\,c'$ (Fig. 142) in den Schacht, in welchem sich, wenn der Ofen einige Zeit im Gange, was wir annehmen wollen, unterhalb dieser Oeffnungen gebrannter Kalk, oberhalb derselben ungebrannter Kalk befindet. Der letztere wird nun, wie leicht einzusehen, durch die Flamme bis zu einer gewissen Höhe im Schachte nach einiger Zeit ebenfalls gar gebrannt. Sobald dies geschehen ist, wird der unterhalb der Feuerungen befindliche, schon bedeutend abgekühlte Kalk durch die dicht über der Sohle liegenden drei Abzüge $o\,o'$ (Fig. 142) aus dem Schachte gezogen, wobei natürlich in dem Maasse als das Ausziehen erfolgt, die ganze Füllung des Schachtes nachsinkt. Der über den Feuerungen eben gargebrannte, in voller Gluth befindliche Kalk gelangt in den Schachtraum unterhalb der Feuerungen, an seine Stelle tritt der zwar schon vorgewärmte, aber noch nicht gargebrannte Kalk aus dem oberen Theile des Schachtes und an dessen Stelle wird neuer Kalkstein in den Schacht gegeben. So wiederholt sich das Ausziehen des gebrannten Kalkes und das Aufgeben von Kalkstein in gewissen Zeiträumen, etwa alle 6 bis 12 Stunden.

Fig. 142.

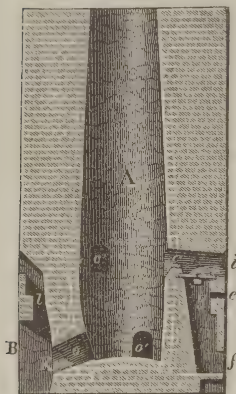
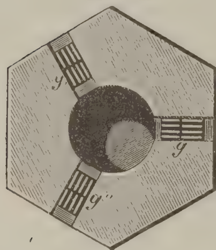


Fig. 143.



Die übrigen in Fig. 142 mit Buchstaben bezeichneten Theile des Ofens sind leicht verständlich. *g* ist der Aschenfall einer Feuerung, *f* die Oeffnung zum Ausziehen der Asche. Diese Oeffnung, sowie die Schüröffnung *i*, ist während des Brennens geschlossen; die Luft tritt durch den Zugcanal *e* unter den Rost. *B* ist der gewölbte Raum, in welchen der Kalk gezogen wird; um die heisse Luft aus diesem Raume wegzuführen, ist der schornsteinartige Canal *l* angebracht. Die Sohle des Ofens ist nicht horizontal, sondern dacht sich nach den Abzügen ab. Die Abzüge *K* sind durch eiserne Thüren geschlossen.

Um den vorstehend beschriebenen Ofen in Betrieb zu setzen, bildet man zuerst auf der Sohle des Ofens, von den Abzügen aus, Canäle, gewölbte Räume, aus Kalkstein. Dann beschickt man den Ofen von den Heizöffnungen ab mit Kalkstein und schliesslich von der Gicht ab, aber nicht völlig bis zur Mündung und immer recht locker. Das Anheizen geschieht von den Abzügen aus, meistens mit Holz, indem man dies in die erwähnten Canäle bringt. Die Feuerthüren und Zuglöcher sind dabei geschlossen. Wenn die Steine im unteren Theile des Ofens gar gebrannt sind, werden die Abzüge geschlossen und beginnt das Heizen durch die eigentlichen Feuerungen mit dem Heizmateriale, was überhaupt zur An-

wendung kommt. Zugleich wird der Schacht nun vollständig gefüllt und noch ein Haufen Steine lose aufgelegt. Sobald der Kalk auch über den Feuerungen gar ist, kann unten abgezogen und neuer Kalk aufgegeben werden, wie es oben gesagt wurde. Das Brennen geht ununterbrochen fort, so lange der Ofen es aushält. Sehr ausgezeichnete Oefen dieser Art sind die Kalköfen zu Rüdersdorf, von denen Berlin vorzugsweise mit Kalk versorgt wird.

Man erkennt, dass bei dem Kalkbrennen in jeder Art von Oefen die Bedingung erfüllt ist, unter welcher das kohlensaure Calcium die Kohlensäure leicht entlässt, dass nämlich die Kohlensäure von der Feuerluft weggeführt wird (Seite 601).

Von grosser Wichtigkeit ist die Kalkbrennerei für die Zuckerfabrikation (2. Abth., S. 792), da hier nicht nur ein besonders reiner Aetzkalk, sondern auch möglichst reine Kohlensäure verlangt wird. Als letztere strebt man die beim Kalkbrennen entwickelte zu verwenden. Es muss zu diesem Zwecke ein sehr gutes Brennmaterial verwandt werden, da geringe Sorten Kohle oder Torf ein schlechtes Product liefern. Am zweckmässigsten wendet man nach H. Siemens[1]) und Steinmann[2]) Gasfeuerung an, durch welche noch mehrere Uebelstände beseitigt werden sollen. Das Gas wird in zweckmässig construirten Generatoren entwickelt (vergl. über diese bei Zink, Hüttenmännische Gewinnung) und durch seitliche Oeffnungen in den Kalkofenschacht geleitet. Bei der Benutzung des Ofens wird zunächst Kalkstein bis zur halben Gichthöhe eingefüllt und dann ein Vorfeuer von Holz angezündet. Während dies verbrennt, werden die Generatoren in Gang gesetzt. Sobald das Gas einströmt, werden die bisher zur Unterhaltung der Verbrennung des Holzes ein wenig geöffneten Fallthüren, die sich am untersten Theile des Ofens befinden und durch welche der gargebrannte Kalk herausgezogen wird, vollständig geschlossen. Diese Fallthüren sind mit Oeffnungen versehen, durch welche die Verbrennungsluft eindringt, die, indem sie den im unteren Theile des Schachtes befindlichen glühenden Kalk passirt, auf die gleiche Temperatur gebracht wird, und wenn sie sich mit dem Gase mischt, eine energische Verbrennung desselben vollzieht, während sie beim Durchstreichen durch den glühenden garen Kalk diesen kühlt. Das erste Kalkziehen findet spätestens zwei Stunden nach Zulassung des Gases statt und wird von da ab in Pausen von nicht unter $1^1/_3$, nicht über 3 Stunden wiederholt. Nach jedem Zuge wird die Gicht sofort wieder mit Kalkstein angefüllt. Im oberen Theile der Gicht setzt die Kohlensäureleitung an, welche unter Einschaltung eines Laveurs mit einer doppelt wirkenden Pumpe verbunden ist. Man gewinnt das Kohlensäuregas in einer Concentration von 19 Proc. Auch Oefen, um den Kalkstein unter Darüberleiten von Wasserdampf zu zersetzen, sind construirt worden (Meschelynk und Lionnet[3]), Sebor[4]).

In neuerer Zeit findet ein von Hoffmann und Licht construirter Ringofen, der auch zum Brennen von Ziegeln, von Töpferwaaren, Cement u. a. benutzt werden kann, zum Kalkbrennen vielfach Anwendung.

Die mannigfach verschiedenen Verwendungen, welche der gebrannte Kalk erleidet, sind Seite 533 angegeben. Es wurde dort schliesslich ge-

---

[1]) Dingl. pol. J. 200, 144; Hofmann, Entw. der chem. Ind. 1, 536. — [2]) Pol. Centr. 1870, 246. — [3]) Wagn. Jahresber. 1860, 351. — [4]) Deutsche Industrieztg. 1866, 448.

sagt, dass die ausgedehnteste Verwendung die zum Mörtel sei, bekanntlich die Masse, durch welche man bei Bauten die Steine verbindet, gleichsam zusammenkittet, und mit welcher man auch die Wände der Gebäude überzieht (Bewurf). Die nähere Besprechung des Mörtels wird bei dem Aluminium erfolgen, weil der Gegenstand die Kenntniss von Thonerdesilicaten, namentlich von Thon, voraussetzt. Vorläufig, und für Diejenigen, denen nicht daran liegt, Specielleres vom Mörtel zu wissen, mag das Folgende darüber hier eine Stelle finden.

Der Mörtel zu den Häuserbauten (und ähnlichen Bauten) ist ein Gemisch von Kalkbrei (S. 530) und Sand. Er erhärtet im Laufe der Zeit dadurch, dass sich in demselben das Kalkhydrat in kohlensaures Calcium umwandelt, welches mit dem Sande eine harte, fest an den Steinen haftende Masse bildet. Eine chemische Einwirkung des Kalkes auf den Sand findet nicht statt. Solcher Mörtel ist ganz ungeeignet zu Bauten, welche der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind; das Wasser wäscht solchen Mörtel vollständig zwischen den Steinen heraus. Man nennt diesen Mörtel deshalb Luftmörtel, im Gegensatz zu dem Wassermörtel (hydraulischem Mörtel, Cement), dem Mörtel, welcher zu Wasserbauten u. s. w. dient. Die Zusammensetzung des Wassermörtels ist derartig, dass sich in demselben Silicate, resp. Aluminate, bilden, auf welche Wasser nicht zersetzend einwirkt, und auf der Entstehung solcher Silicate, resp. Aluminate, beruht das Erhärten dieses Mörtels. Wassermörtel resultirt, wenn man Kalkbrei mit gepulverter, in Alkalien löslicher Kieselsäure, oder mit gepulverten, durch Salzsäure unter Ausscheidung von gelatinösem Kieselsäurehydrate zersetzbaren Thonerdesilicaten (namentlich alkalihaltigen) mengt, und lässt sich unmittelbar aus dem Producte darstellen, welches durch Brennen von thonreichen Kalksteinen, oder, was gleich, eines Gemenges von kohlensaurem Calcium und Thon, erhalten wird, indem man dies Product, gepulvert, mit Wasser anrührt. Einen Zusatz von Sand erhält auch der Wassermörtel meistens.

Untersuchung der Kalksteine. — Selbstverständlich hängt die Beschaffenheit des gebrannten Kalkes zunächst ab von der Beschaffenheit des zum Brennen verwandten kohlensauren Calciums; je reiner dieser, desto reiner jener. Zu chemischen Präparaten, für chemische Processe, auch zu Luftmörtel, ist der von fremdartigen Einmengungen möglichst freie Kalk der geeignetste, also beste. Was für eine Art von kohlensaurem Calcium zu solchem Kalke gebrannt wird, bedingen örtliche Verhältnisse. Bei uns ist der Muschelkalk das gebräuchlichste Material zum Kalkbrennen, in anderen Gegenden werden andere, dort eben vorkommende Arten von Kalkgestein verwandt. Die Reinheit der Kalksteine ist nun ausserordentlich verschieden; kleine Mengen von kohlensaurem Magnesium und kohlensaurem Eisenoxydul fehlen fast nie, und bisweilen ist der Gehalt an ersterem beträchtlich; manche Arten enthalten Thon und Kieselsäure (feinen Sand), so unsere Muschelkalke [1]). Die dolomitischen Kalksteine liefern einen stark magnesiahaltigen Kalk, der zur Sodafabrikation gar nicht, zur Mörtelbereitung nur selten benutzt wird, jedoch zur Bereitung von hydraulischem Mörtel sehr geeignet ist.

---

[1]) 83 Analysen verschiedener Kalkgesteine hat von Bibra mitgetheilt im Journ. f. prakt. Chem. 90, 416.

Das einfachste Mittel, um zu erkennen, ob ein Kalkstein einen für die oben genannten Zwecke geeigneten Kalk zu liefern vermag, ist das Probebrennen. Dies kann entweder in einem unten durchlochten Tiegel ausgeführt werden, oder indem man den Kalkstein unmittelbar zwischen Holzkohlen allmälig zum lebhaften Glühen erhitzt, bis er vollkommen durchgebrannt ist. Ist der resultirende Kalk ungefärbt, löscht er sich beim Uebergiessen mit lauwarmem Wasser, unter starkem Erhitzen, zu einem zarten, sehr weissen Kalkbrei, so ist er für die gedachten Zwecke vollkommen geeignet.

Die chemische Prüfung der Kalksteine, hinsichtlich der Brauchbarkeit für unsere Zwecke, hat ebenfalls keine Schwierigkeiten. Wird eine Probe des Kalksteins in einer Glasröhre erhitzt, so gibt sich der Gehalt an Feuchtigkeit durch einen Anflug von Wasser, der Gehalt an organischer Substanz (z. B. Bitumen) durch Schwarzwerden und Auftreten brenzlicher Producte zu erkennen.

Durch Trocknen einer gewogenen Menge des zerriebenen Steines bei 100 bis 120° C. lässt sich die Menge der Feuchtigkeit, des Wassers, bestimmen.

Behandelt man den so getrockneten Kalkstein mit verdünnter Salzsäure, so ergibt die Menge des unlöslichen Rückstandes den Betrag des Gehalts an Thon und Sand. Je kleiner dieser, desto besser ist der Kalkstein. Die Kohlensäure, welche sich aus bituminösen Kalksteinen bei dieser Behandlung entwickelt, riecht nach theerartigem Kohlenwasserstoffe und bildet einen grossblasigen Schaum.

Zu dem Filtrate von dem Ungelösten gibt man etwas Chlorwasser (soviel, dass es eben danach riecht), um vorhandenes Eisenchlorür in Eisenchlorid umzuwandeln, dann macht man es mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch. Den entstehenden Niederschlag von Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat (er enthält meistens auch ein wenig Kieselsäure) sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn oberflächlich aus, löst ihn, auf dem Filter, in verdünnter Salzsäure [1]), fällt die Lösung zum zweiten Male mit Ammoniakflüssigkeit, bringt den Niederschlag, der jetzt frei von Kalk, eventuell von Magnesia ist, auf ein Filter und wäscht ihn nun vollständig aus. Das Filtrat kommt zu dem ersten Filtrate. Der Niederschlag, geglüht, wird als in Säure lösliches Eisenoxyd und Thonerde aufgeführt [2]). Die Menge beider ist immer gering und eine Scheidung nicht nöthig; die Farbe des feuchten Niederschlags lässt einen Schluss auf das Verhältniss zu; je heller diese, desto mehr Thonerde.

Aus dem vom Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat abgeflossenen ammoniakalischen Filtrate wird durch oxalsaures Ammonium der Kalk als oxalsaures Calcium gefällt; dieses liefert, vorsichtig geglüht, kohlensaures Calcium (Seite 613), dessen Menge begreiflich ohne Weiteres dem Gehalte des Kalksteins an kohlensaurem Calcium entspricht.

Zu der vom oxalsauren Calcium abfiltrirten Flüssigkeit gibt man phosphorsaures Natrium und noch Ammoniakflüssigkeit; vorhandene Magnesia fällt als phosphorsaures Ammonium-Magnesium nieder. Man sammelt

---

[1]) Zeigt sich hierbei der Geruch nach Chlor, so befand sich Manganoxyd in dem Niederschlage, dieser hat dann eine dunkle Farbe. — [2]) Das Eisenoxyd, was sich in dem Niederschlage findet, stammt allerdings zum Theil von kohlensaurem Eisenoxydul her, was für unseren Zweck ganz gleichgültig.

letzteres, wäscht es mit ammoniakalischem Wasser aus und glüht es. 100 des zurückbleibenden pyrophosphorsauren Magnesiums entsprechen 75·6 kohlensaurem Magnesium.

Hat sich bei dem Erhitzen des Kalksteins in der Glasröhre ein erheblicher Gehalt an organischer Substanz ergeben (siehe oben), so muss man diese vor der Behandlung des Minerals mit Salzsäure, beseitigen. Man erhitzt dazu das gepulverte Gestein in einem Platintiegel unter Zutritt der Luft, bis die organische Substanz und die davon zurückbleibende Kohle vollständig verbrannt sind. Mehr als nöthig hohe Temperatur ist dabei zu vermeiden, weil sonst eine chemische Einwirkung des Kalkes auf den vorhandenen Thon stattfindet, durch welche die Menge der in Lösung gehenden Thonerde (und Kieselsäure) vergrössert wird. Ermittelt man dann in solchem Kalksteine die Menge der übrigen Bestandtheile, so kann das an 100 Fehlende für organische Substanz genommen werden. Bei einer solchen Bestimmung aus dem Verluste hängt aber begreiflich der Werth des Resultats ganz von der Genauigkeit des Analytikers ab.

Das beschriebene Verfahren zur Analyse der Kalkgesteine gilt eben sowohl für die qualitative, wie für die quantitative Analyse, und jene geht, wie immer, dieser voran. Erwies sich bei der qualitativen Analyse, die in Minuten ausgeführt werden kann [1]), der Kalkstein frei von Magnesia oder zeigte sich der Gehalt an Magnesia nur unbedeutend, so lässt sich der Gehalt des Kalksteins an kohlensaurem Calcium, auf den es hier ankommt, sehr schnell aus der Menge Kohlensäure finden, die aus dem Kalksteine bei der Zersetzung durch Salzsäure oder Salpetersäure weggeht. Dazu dient einer von den verschiedenen Apparaten, welche bei der Kohlensäure (2. Abth., S. 805) beschrieben worden sind. 22 Kohlensäure entsprechen 50 kohlensaurem Calcium. Angenommen, die Menge der Kohlensäure habe für 1 g des Kalksteins 0·420 g betragen, so enthält der Kalkstein 95·5 Proc. kohlensaures Calcium (22 : 50 = 0·420 : 0·955). Der a. a. O. erwähnte Scheibler'sche Apparat, in welchem das Volumen des entwickelten Kohlensäuregases gemessen wird, ist hier ebenfalls sehr an seinem Platze [2]).

Das Gypsbrennen.

Gypsbrennen und Kalkbrennen gleichen einander darin, dass beide Processe den Zweck haben, aus einer chemischen Verbindung einen Bestandtheil durch Erhitzen zu entfernen, auszutreiben. Bei dem Kalkbrennen

---

[1]) Bei einer qualitativen Analyse kann man immer Theile eines Filtrats für die weitere Untersuchung verwenden, braucht also nicht zu warten, bis alle Flüssigkeit von einem Rückstande, oder einem Niederschlage, abfiltrirt ist, und hat auch nicht nöthig, auszuwaschen. — [2]) Mit der Analyse der Kalksteine stimmt wesentlich überein die Analyse der Mergel, welche für landwirthschaftliche Zwecke (als Düngemittel) benutzt werden sollen, nur kommt dabei noch der Gehalt an Phosphorsäure und Alkali in Betracht. Man nennt Mergel, Ablagerungen, oder Gesteine, welche reichlich Thon neben den anderen Bestandtheilen der Kalksteine enthalten, welche gleichsam thonreichere Kalksteine sind (Kalkmergel, Thonmergel). Auch Thone und Ackererde werden wesentlich auf gleiche Weise wie Kalksteine und Mergel untersucht.

ist es die Kohlensäure des kohlensauren Calciums, welche ausgetrieben wird, bei dem Gypsbrennen sind es die 21 Procent Krystallwasser des Gypses, des wasserhaltigen schwefelsauren Calciums ($CaSO_4 + 2H_2O$), welche mehr oder weniger vollständig ausgetrieben werden. Eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Gypsbrennen und Kalkbrennen besteht aber darin, dass zum Austreiben der Kohlensäure aus dem kohlensauren Calcium lebhafte Glühhitze erforderlich ist, während zum Austreiben des Wassers aus dem Gypse eine weit niedrigere Temperatur ausreicht (Seite 567).

Wozu der Gyps entwässert, gebrannt wird, ist Seite 568 erläutert. Der gepulverte, gebrannte Gyps hat die schätzbare, äusserst nützliche Eigenschaft, dass er beim Anrühren mit Wasser eine breiige Masse gibt, welche nach einiger Zeit erstarrt, fest wird. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung des gebrannten Gypses zur Darstellung von Formen, von Abgüssen, von Gypsfussböden (Estrich), von künstlichem Marmor (Stuckmarmor), von Mörtel u. s. w.

Das Erstarren des Gypsbreies ist die Folge der chemischen Bindung des Wassers, der Wiederaufnahme des beim Brennen ausgetriebenen Krystallwassers; der wasserfreie, mit dem Wasser nur gemengte Gyps wird wieder zu wasserhaltigem Gypse. Wie ebenfalls schon a. a. O. gesagt wurde, tritt das Erstarren um so schneller ein, bei je niedrigerer Temperatur das Brennen, das Entwässern, ausgeführt wurde. Dies kommt bei der Verwendung des gebrannten Gypses in Betracht, denn für einige Zwecke ist rasches Erstarren nothwendig, oder doch erwünscht, für andere Zwecke muss das Erstarren langsamer erfolgen. Wird der Gyps bei zu hoher Temperatur gebrannt, so sintert er und vereinigt sich nur noch so langsam mit Wasser, dass er für viele Zwecke unbrauchbar wird (S. 568).

In kleinen Mengen entwässert man den Gyps auf die Weise, dass man denselben, gepulvert (zerstampft, zermahlen, zerdrückt), in eisernen Schalen oder flachen Pfannen unter fortwährendem Umrühren erhitzt. Das Pulver kommt dabei in eine wallende Bewegung. Sobald eine darüber gehaltene kalte Metallplatte oder Glastafel nicht mehr beschlägt, ist das Wasser entfernt. So entwässerter Gyps erstarrt mit Wasser sehr schnell.

Grössere Mengen von Gyps werden in Oefen entwässert, die den Backöfen gleichen und wie diese geheizt werden, ja die Backöfen selbst werden dazu benutzt, nachdem das Brot herausgezogen ist. Man breitet den Gyps in nicht grossen Stücken auf der Sohle des Ofens aus und lässt ihn im Ofen, bis ein in dessen Mundloch gehaltenes kaltes Metallstück nicht mehr nass wird. Auch so gebrannter Gyps erhärtet rasch.

Zum Brennen noch grösserer Mengen von Gyps dienen Kalköfen der Seite 615 Fig. 140 abgebildeten Art oder besondere, diesen ähnliche Oefen. Die Oefen sind nämlich fast immer für periodischen Betrieb bestimmt, da der gebrannte Gyps nicht in so bedeutender Menge verbraucht wird wie der gebrannte Kalk und da bei continuirlichem Betriebe die Temperatur leicht zu hoch steigt. Man besetzt die Oefen mit Gypsstein wie mit Kalkstein. Auch Ziegelöfen können zum Gypsbrennen benutzt werden; die Feuergassen über den Feuerungen werden aus grösseren Steinen gebildet, dann wird der Ofen vollständig gefüllt.

Man erinnere sich, dass in jeder Art von Oefen die Temperatur nicht zu hoch steigen darf, dass der Gyps das Wasser schon bei verhältniss-

mässig niederer Temperatur entlässt. Meistens ist der unmittelbar über der Feuerung liegende Gyps zu stark gebrannt; man muss denselben deshalb ausschliessen oder ihn dem übrigen Gypse nur in mässiger Menge zugeben.

Der gebrannte Gyps kommt gepulvert (gemahlen) in den Handel. Das Pulvern geschieht am zweckmässigsten durch Roller (Seite 167) eventuell nach vorgängigem Zerschlagen, Zerquetschen u. s. w.

Welche Art von Gyps zum Brennen verwandt wird, hängt von örtlichen Verhältnissen und von dem Zwecke ab, für welchen der gebrannte Gyps bestimmt ist. Gypsspath (Marienglas) und Alabaster geben ein sehr reines Fabrikat; der Gypsstein liefert ein weniger reines (Seite 566).

Ueber das Verfahren bei Anfertigung von Gypsformen, Abgüssen, Stucks u. s. w. können hier natürlich nur Andeutungen gemacht werden. Um eine Münze oder Medaille abzuformen, überzieht man zunächst die abzuformende Seite derselben, wenn sie nicht vollkommen glatt ist, mittelst eines Pinsels mit einem Hauche von Oel, um das Festkleben des Gypses zu verhindern, dann umgibt man sie mit einem Rande aus einem Streifen Wachspapier, dünnem Messingblech oder auf andere passende Weise. Hierauf rührt man den bei wenig hoher Temperatur entwässerten und gesiebten Gyps in Wasser, so dass ein dünner Brei entsteht, trägt von diesem mit einem Pinsel ein wenig auf die Münze oder Medaille, verbreitet ihn hier rasch auf der ganzen Oberfläche, so dass alle Vertiefungen ausgefüllt werden und keine Luftbläschen zurückbleiben, und giesst schliesslich einen halben oder ganzen Zoll hoch von dem Breie auf. Nach dem Erstarren löst sich die Form leicht ab, besonders wenn man sie einen Augenblick in Wasser taucht. Ist die Form gehörig ausgetrocknet, so tränkt man sie vorsichtig mit Hülfe eines Pinsels mit Oel und macht dann in derselben, wie über die Münze oder Medaille, einen Abguss, welcher nunmehr ein treues Abbild von jenen darstellt.

Die Formen für Basreliefs, an denen die Erhabenheiten oben breiter sind als in der Tiefe, von denen also ein im Ganzen bereiteter Ueberguss nicht würde abgehoben werden können, ebenso die Formen für rundbossirte Gegenstände, wie Büsten, Statuen, müssen natürlich aus mehreren Theilen gebildet werden. Man bestreicht eine mit Thon oder auf andere Weise begrenzte und eingeölte Stelle des abzuformenden Gegenstandes mittelst eines Pinsels mit dünnem Gypsbrei und bringt dann nach und nach eine hinreichend dicke Schicht des Breies darauf, indem man Sorge trägt, dass derselbe in alle Vertiefungen eindringe. Wenn Erstarrung erfolgt, aber die Masse noch nicht sehr hart geworden ist, schneidet man die Seiten des gebildeten Theils der Form schräg ab, macht einige kleine, halbkugelförmige Gruben in dieselben, glättet sie und tränkt sie nach hinreichendem Erhärten mit Oel. Hierauf bildet man auf gleiche Weise daneben ein zweites Stück der Form, wobei das Oel das Zusammenbacken dieses Stücks mit dem ersteren verhindert. Den Gruben in dem ersten Stücke entsprechend, zeigt das zweite Stück halbkugelförmige Erhabenheiten, die genau in jene passen, und es entstehen so Haltpunkte (Heftkerne), welche die richtige Lage der beiden Stücke bestimmen. So operirt man fort, bis der ganze Gegenstand mit der Form bedeckt ist. Nach dem vollständigen Erhärten ölt man die Form, setzt sie zusammen und giesst

Gypsbrei in dieselbe, wodurch ein Abguss des abgeformten Gegenstandes erhalten wird. Um namentlich an den hohlen Formen für Büsten, Statuen und dergleichen die oft grosse Zahl der einzelnen Stücke, welche wie die Steine eines Gewölbes aneinander liegen, fassbar zusammenzuhalten, macht man über die Form, nachdem sie geölt ist, einen aus mehreren Theilen bestehenden Gypsabguss, eine Schale (Mutterschale), in der dann jedes einzelne Stück der Form sein sicheres Lager hat. Soll die Form zusammengesetzt werden, so legt man die einzelnen Stücken in die Theile der Schale, vereinigt dann diese Theile und hält sie durch Umbinden von Fäden fest. In die hohle Form wird nun dünner Gypsbrei gegossen, dieser durch Drehen und Schwenken über die ganze innere Fläche verbreitet, dann sogleich etwas dickerer Brei eingegossen und auch dieser rasch verbreitet, um die Gypsschicht dicker zu machen. Nach dem Erstarren nimmt man die Form von dem Abgusse ab. Der Abguss ist, wie leicht einzusehen, hohl. Da die einzelnen Stücke der Form nicht absolut dicht aneinander schliessen, so zeigt der Abguss hervorragende Streifen, welche den Berührungslinien der Stücke entsprechen, sogenannte Nähte, die man entweder an dem Abgusse lässt oder sorgfältig mit dem Messer entfernt.

Auf ähnliche Weise lassen sich Abformungen von Gliedern lebender oder todter Menschen machen, z. B. Gesichtsmasken. Um eine Hand abzuformen, kann man auf folgende Weise operiren. Die mit Oel eingeriebene Hand wird in der gewünschten Lage auf eine Serviette oder andere passende Unterlage gelegt und über die Mitte derselben ein Faden Seide ausgebreitet. Man bestreicht dann zunächst die Hand mittelst eines Pinsels mit dünnem Gypsbrei und bringt nun nach und nach eine hinreichend starke Schicht des dickeren Breies darüber. Nach einigen Minuten, wenn das Erstarren beginnt, wird das eine Ende des seidenen Fadens in die Höhe gehoben und damit der erstarrende Gypsabguss in zwei Theile zerschnitten. Nach völligem Erstarren nimmt man dann die beiden Theile der Form von der Hand ab. Eingeölt und zusammengefügt dient die Form nunmehr zur Anfertigung einer beliebigen Anzahl von Abgüssen (Regnault).

Der Stuck (Stucco), eine Gypsmasse, womit man Wände, Säulen u. s. w. überzieht, um denselben ein marmorähnliches Ansehen zu geben, wird auf folgende Weise dargestellt und aufgetragen. Der gebrannte, fein gemahlene und gesiebte Gyps wird, anstatt in Wasser, in eine Leimlösung gerührt, was bewirkt, dass derselbe langsamer erstarrt und dass die erstarrte Masse eine grössere Härte bekommt. Soll der Stuck weiss sein, so muss man völlig farblosen Leim, Pergamentleim oder Gelatine, anwenden. Um gefärbte Steine zu erhalten, setzt man der Masse Farben zu, und will man ihn marmorirt, geflammt oder bandartig gezeichnet haben, so vermengt man verschieden gefärbte Massen, unter Anwendung der für die Art der Zeichnung passenden Handgriffe. Porphyrartig wird der Stein, wenn man in die Masse Stücken von gefärbtem und erhärtetem Stuck einrührt. Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Masse wird in Lagen auf die Gegenstände aufgetragen, welche man überziehen will. Wenn sie hinreichende Consistenz angenommen hat, befeuchtet man die Oberfläche mit Wasser und reibt sie mit Bimsstein ab, um sie völlig zu ebnen. Dann bestreicht man sie mittelst des Pinsels mit einer concentrirten Leimlösung und verreibt dieselbe mit den Händen. Nachdem

die Oberfläche trocken geworden ist, polirt man sie schliesslich mit Tripel und Leinwandballen unter gleichzeitiger Anwendung von etwas Olivenöl. Ornamente, Platten werden auf ähnliche Weise aus Stuck angefertigt (Knapp).

Es ist für manche Fälle von Wichtigkeit, das Erstarren des Gypsgusses zu verzögern; dies kann durch Anwendung von Boraxlösung anstatt des Wassers zum Anrühren des Gypses geschehen. Je concentrirter die Lösung genommen wird, desto länger zieht sich das Erstarren hin. Man macht sich eine gesättigte Boraxlösung und vermischt diese mit mehr oder weniger Wasser. Ein Gemisch von 1 Vol. gesättigter Lösung und 12 Vol. Wasser verzögert das Erstarren um 15 Minuten; ein Gemisch aus 1 Vol. der gesättigten Lösung und 1 Vol. Wasser verzögert das Erstarren von 10 bis 12 Stunden; dies kann als Anhaltspunkt dienen (Casentini). Sehr lange wird die Erhärtung des Gypses nach C. Pusher[1]) (in Nürnberg) durch Pflanzenschleim verzögert, indem man z. B. den gebrannten, gepulverten Gyps mit 2 bis 4 Proc. fein gepulverter Eibischwurzel (Althäawurzel) vermischt und die Mischung mit 40 Proc. Wasser zum Teige knetet. Die Masse ist nach dem Trocknen so zähe und fest, dass sie sich feilen, schneiden, drehen und bohren lässt, und gestattet eine sehr vielseitige Anwendung. Umgekehrt wird das Erstarren des Gypses durch Zusatz von Kaliumsulfat sehr beschleunigt[2]). Ein Gemisch von gleichen Theilen Kaliumsulfat und gebranntem Gyps, mit weniger als dem gleichen Gewichte Wasser angerührt, lässt sich nicht ausgiessen, und ebenso erfolgt augenblickliches Festwerden, wenn gebrannter Gyps mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumsulfat angemacht wird. Wahrscheinlich spielt dabei die Verbindung $CaSO_4, K_2SO_4 + H_2O$ (S. 570) eine Rolle. Eine Lösung von Natriumsulfat ist indifferent gegen Gyps.

Man hat sich in neuerer Zeit vielfach bemüht, der Gypsmasse für die verschiedenen Zwecke eine grössere Härte zu ertheilen, theils dadurch, dass man den Gyps besonders vorbereitet oder dass man Zusätze anwendet, theils dadurch, dass man den fertigen Guss mit gewissen Substanzen tränkt.

Wenn man den gebrannten Gyps in Stücken in eine gesättigte Alaunlösung legt, dann nach vollständiger Durchdringung, etwa nach sechs Stunden, herausnimmt, an der Luft trocknen lässt und ihn hierauf zum zweiten Male bei schwacher Glühhitze brennt, so gibt das Pulver des so alaunirten Gypses, besonders wenn es mit Alaunlösung angerührt wird, eine Masse, welche die Härte und das Durchscheinende des Marmors besitzt und als Stuck ganz ausgezeichnet ist (Marmorcement). — Mengt man den alaunirten Gyps mit Sand, so bekommt man eine Masse, die so hart wird, dass sie zu künstlichen Steinplatten verwandt werden kann (Greenwood und Savage).

Kreating nimmt Borax anstatt des Alauns. Die gebrannten Gypsstücke werden mit Boraxlösung getränkt, dann nochmals anhaltend und stark gebrannt, hierauf gepulvert und mit Weinsteinlösung angerührt. Die Concentration der Lösungen findet sich verschieden angegeben: 1 Thl. Borax in 9 oder 11 Thln. Wasser, 1 Thl. Weinstein in 11 Thln. Wasser. Da 1 Thl. Borax 12 Thle. kaltes Wasser zur Lösung bedarf, so muss eine

[1]) Dingl. pol. J. **191**, 344. — [2]) Schott d. Aelt., Dingl. pol. J. **196**, 357.

erwärmte Lösung gemeint sein. Der Weinstein löst sich ebenfalls nicht in 11 Thln. kalten Wassers, und da das Anrühren des Gypspulvers wohl nicht mit warmem Wasser bewerkstelligt werden soll, so wird man sich begnügen müssen, eine kalt gesättigte Lösung von Weinstein anzuwenden. Kreating nennt den so erhaltenen Stuck Pariancement.

Kuhlmann empfiehlt zur Darstellung von härterem Gypsguss, den gebrannten Gyps mit einer Lösung von Wasserglas anzurühren [1]) und Blashfield sagt, dass der beste Gypsmarmor erhalten werde durch Anrühren des Gypses mit Leimwasser, dem etwas schwefelsaure Zinklösung zugesetzt worden. Für Abformungen kleinerer Gegenstände, z. B. Münzen, pflegt man sehr häufig eine Lösung von arabischem Gummi oder Gelatine zum Anrühren zu benutzen, auch setzt man wohl fein gepulverten Talk hinzu, damit die Masse glänzender werde.

Um fertige Gypsabgüsse (z. B. Gypsfiguren), die auf gewöhnliche Weise angefertigt sind, härter, marmorartiger und namentlich abwaschbar zu machen, sind ebenfalls zahlreiche Vorschriften gegeben.

Zu dem von Knaur und Knop [2]) empfohlenen Verfahren sind folgende Materialien erforderlich: 1) syrupdicke Lösung von Kaliwasserglas. 2) Lösung von 1 Thl. Aetzkali in 5 Thln. Wasser. 3) an der Luft geronnene, sorgfältig vom Rahme befreite Milch. 4) Kalkwasser. Sie werden auf folgende Weise verwandt. Man schüttelt die geronnene Milch einige Zeit für sich, gibt dann davon eine beliebige Menge in ein Glas und setzt tropfenweise, unter tüchtigem Rühren mit einem Pinsel, soviel von der Kalilauge hinzu, dass der Käsestoff gelöst wird und eine flockenlose, trübe, farblose Lösung entsteht. Diese Lösung vermischt man mit $^1/_4$ Vol. Kaliwasserglaslösung und trägt sie mittelst eines Pinsels auf den eventuell vorher mit Wasser und Seifenwasser gereinigten Gypskörper auf, und zwar von oben nach unten zu ringförmig fortschreitend. Der Pinsel darf dabei nicht so voll genommen werden, dass er abtrieft. Ist der Gegenstand völlig angelegt, so lässt man ihn einige Tage trocknen, dann wiederholt man das Imprägniren und dies so oft, bis die Oberfläche die gewünschte Beschaffenheit angenommen hat. Möglicherweise entstandene Flecken (von Schwefeleisen herrührend) verschwinden während des Trocknens. Die Härtemischung muss stets frisch bereitet werden; was davon übrig bleibt, muss weggegossen werden. Es kann der Fall vorkommen, dass der Gegenstand nach dem Trocknen einen gewissen Glanz und Pinselstriche zeigt (man hat dann zu oft angestrichen) oder dass er einen gelblichen Ton erhalten hat (man hat dann zu viel Kalilauge zu der Milch gegeben). Beide Uebelstände lassen sich dadurch beseitigen, dass man den Gegenstand mit Hülfe eines Schwammes mit Kalkwasser wäscht. Was von der Härtemischung nicht tief in den Gyps eingedrungen ist, gerinnt mit dem Kalkwasser zu käseartigen Flocken, die sich leicht abwaschen lassen; der Gyps wird wieder weiss und kann von Neuem gehärtet werden. Für gewisse Fälle ist die Verdünnung der Härtemischung mit der Hälfte Regenwasser zweckmässig, sie dringt dann tiefer ein.

Auch durch die Operation des Enkaustirens, des Tränkens mit Stearinsäure, Paraffin, Wallrath, Wachs wird der Gypsguss hart und abwaschbar.

---

[1]) Otto konnte kein genügendes Resultat dadurch erhalten, jedenfalls muss die Lösung äusserst verdünnt sein. — [2]) Dingl. pol. J. **177**, 486.

Man bereitet nach einer Angabe aus 1 Thl. Pottasche, 2 Thln. Stearinsäure, 2 Thln. venetianischer Seife (weisse Marseiller Seife) und Wasser durch Kochen eine Lauge, lässt diese mehrere Tage stehen und tränkt dann den sorgfältig gereinigten Gypsguss mittelst eines Pinsels so lange damit, als sie von dem Gypse noch aufgesogen wird. Nach dem Trocknen reibt man mit einer weichen Bürste oder mit weichem Leder ab. Nach einer anderen Angabe soll anstatt des Wassers Alkalilauge (jedenfalls sehr schwache) genommen werden.

Die durch ein zartes, elfenbeinartiges Ansehen und oft durch einen weichen, röthlich gelben Farbenton sich auszeichnenden Gypsabgüsse, welche zuerst von Paris ab in den Handel kamen, werden dadurch erhalten, dass man die aus dem reinsten Gypse (Marienglas) wie gewöhnlich angefertigten und völlig ausgetrockneten Gypsgüsse in geschmolzene Stearinsäure (oder Paraffin oder Wallrath) einlegt oder sie hinreichend erwärmt mittelst eines Pinsels mit den geschmolzenen Substanzen oberflächlich tränkt. Durch Zusatz von Drachenblut und Gummi Gutti wird der geschmolzenen Masse ein beliebiger Farbenton gegeben. Howald wendet ein Gemisch von Stearinsäure und Wallrath an und setzt vorher dem Gypse grob gepulverten weissen Marmor zu, um dem Abgusse das saccharoidische Ansehen des weissen Marmors zu geben. Auch das Tränken mit einer heissen Lösung von Stearinsäure oder Paraffin in Petroleum ist empfohlen worden, muss aber wegen der Leichtentzündlichkeit des Lösungsmittels mit grosser Vorsicht, jedenfalls im Freien, ausgeführt werden. Zum Anfertigen der heissen Lösung dient ein Wasserbad.

Um durch Alter schmutzig gewordene Gypsabgüsse zu reinigen oder doch wieder weiss zu machen, reibt man dieselben vorsichtig mit Schachtelhalm ab oder bepinselt man sie, nachdem sie abgestäubt und mit abgerahmter Milch getränkt sind, mit einer fein verriebenen Farbe aus Zinkweiss und Milch. — Oder man überstreicht die Abgüsse mit Permanentweiss (Baryumsulfat), das man mit schwachem Leimwasser angerührt hat. — Nach Wolf macht man eine Lösung von hellem Leim in Kalkwasser, hängt den zu reinigenden Gegenstand ein, bis er sich vollgesogen hat, und trocknet ihn dann. Schliesslich bestreicht man ihn mit einer verdünnten Alaunlösung. — Wenn man die mechanisch gereinigten Abgüsse mit fetter Zinkweissfarbe, welche hinreichend mit Terpentinöl verdünnt ist, anpinselt, so erhalten sie ebenfalls eine recht hübsche weisse Farbe und sind sie abwaschbar.

Strontium.

Literatur: Hope, Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh **4**, 3. — Cruikshank, Mem. of the Soc. of Manchester. — Klaproth, Crell. Ann. 1793, **2**, 189 und 1794, **1**, 99. — Kirwan-Higgins, Crell. Ann. 1795, **2**, 119 und 205. — Vauquelin, Ann. chim. **29**, 270. — Stromeyer, Schw. J. **19**, 229; Gilb. Ann. **54**, 245.

Zeichen: Sr. — Atomgewicht = 87·5 (O = 16), 87·2 (H = 1).

Das Strontium gehört zu den auf der Erde nicht eben reichlich vorkommenden Elementen. In freiem Zustande kann es aus den bei den vorhergehenden Metallen angegebenen Gründen nicht angetroffen werden. Wie das Baryum findet es sich hauptsächlich als Schwefelsäure- und als Kohlensäuresalz, indessen lange nicht in so bedeutender Menge. Das schwefelsaure Strontium führt den mineralogischen Namen Cölestin, wegen der bläulichen Farbe der bei Dornburg, unweit Jena, vorkommenden faserigen Varietät. Das Kohlensäuresalz wird Strontianit genannt. Als Silicat findet sich das Strontium im Brewsterit, $H_4(BaSr)Al_2Si_6O_{18} + 3H_2O$. Kleinere Mengen von Strontiumverbindungen finden sich in einigen anderen seltenen Mineralien und spurenweise in vielen Mineralwässern, auch in manchem Brunnenwasser und im Meerwasser. Forchhammer fand es in der Asche von *Fucus vesiculosus*. Ausserdem muss hervorgehoben werden, dass Strontiumverbindungen fast constante Begleiter der Baryumverbindungen sind; fast immer kommen Baryum und Strontium neben einander vor, wie Eisen und Mangan, Kobalt und Nickel, Antimon und Arsen einander begleiten.

Das Strontium hat seinen Namen nach dem Minerale Strontianit erhalten und dieses ist nach dem Bergdorfe Strontian, in Argyleshire in England, benannt worden, wo man es zuerst auffand. Crawford, und mit ihm fast gleichzeitig Cruikshank unterschieden zuerst im Jahre 1790 das Mineral als Strontianit von dem mit ihm gemeinschaftlich vorkommenden und früher für identisch gehaltenen Witherit. Beide vermutheten wegen der charakteristischen rothen Färbung, welche der Strontianit der Flamme ertheilte, in ihm eine neue Erde. Hope bestätigte dies im Jahre 1793; er fand, und mit ihm übereinstimmend später Klaproth und Kirwan-Higgins, dass das Mineral aus einer Verbindung der neuen Erde mit Kohlensäure bestehe.

Das Metall.

Davy erhielt das Strontium zuerst im Jahre 1808 wie das Baryum durch Elektrolyse des Hydrats der Erde. Später wurde es von Matthiessen

auf gleichem Wege aus dem geschmolzenen Chlorstrontium reducirt [1]). Die von Hiller vereinfachte Methode ist bei Lithium ausführlich beschrieben worden (S. 455). Durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Chlorstrontium gelang es Caron nicht, daraus das Metall zu reduciren. Durch Anwendung von Legirungen des Natriums mit Blei, Zinn u. a. m. erhielt er jedoch Legirungen von Strontium mit den entsprechenden Metallen (siehe Baryum, S. 650). Durch Erhitzen von Natriumamalgam (250 g Na, 1 kg Hg) mit gesättigter Chlorstrontiumlösung auf 90° entsteht nach B. Franz [2]) Strontiumamalgam, welches bei möglichstem Luftabschlusse gewaschen und getrocknet, beim Erhitzen im eisernen Tiegel im Wasserstoffstrome Strontium hinterlässt.

Das Strontium ist nach Davy ein weisses, dem Baryum ähnliches, nach Matthiessen ein messinggelbes, dem Calcium ähnliches, nur etwas heller gefärbtes, dehnbares Metall. Auch nach Frey [3]) ist das Strontium hellgelb und so geschmeidig, dass es sich auswalzen und zu Draht ziehen lässt. Sein specifisches Gewicht ist 2·504 bis 2·58 nach Bunsen und Matthiessen, 2·4 nach Franz. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit glänzendem Lichte zu Oxyd und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar leichter als Calcium (Frey).

Das Spectrum des Strontiums ist auf der Tafel zu S. 51 abgebildet. Unter den Linien desselben treten besonders acht hervor, von welchen vorzugsweise die blaue Linie δ, die orange α und die beiden rothen Linien γ und β in die Augen fallen. Die Chlorverbindungen und die übrigen Halogenverbindungen zeigen das Spectrum am deutlichsten, schwächer geben sie Strontiumhydroxyd und kohlensaures Strontium, noch schwächer schwefelsaures Strontium, ganz undeutlich oder gar nicht die Strontiumsalze mit feuerbeständiger Säure. Von dem Chlorstrontium lässt sich noch der $^{6}/_{100000}$ Thl. eines Milligrammes nachweisen. Man arbeitet deshalb zur spectralanalytischen Prüfung einer Substanz auf Strontium womöglich auf Chlorverbindungen hin, schliesst z. B. die Kieselsäureverbindungen mit kohlensaurem Natrium auf und befeuchtet die Schmelze mit Salzsäure. Das Aufschliessen kann recht gut an einer kleinen Platinspirale direct in der Flamme vorgenommen werden (Bunsen). Grosse Mengen von einer Calciumverbindung verdecken das Spectrum des Strontiums.

Das Atomgewicht des Strontiums fand Marignac [4]) aus der Analyse des auf verschiedene Weise gereinigten Chorstrontiums als Mittel von sechs unter einander stimmenden Analysen zu 87·585, Dumas [5]) auf gleiche Weise zu 87·3, Pelouze [6]) nach älteren Versuchen zu 87·68, Stromeyer zu 87·30. Durch Ueberführung von Chlorstrontium in schwefelsaures Strontium erhielt Marignac die Zahl 87·42 (O = 16).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 111. — [2]) J. pr. Chem. **107**, 253. — [3]) Ann. Chem. **183**, 367. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 169; J. pr. Chem. **74**, 216. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 34. — [6]) Compt. rend. **20**, 1014; Ann. Chem. Pharm. **56**, 204.

Strontium und Sauerstoff.

Das Strontium bildet wie das Calcium zwei Oxyde, ein basisches Oxyd, SrO, und ein indifferentes Superoxyd, SrO_2.

Strontiummonoxyd.

Strontian, Strontianerde.

Formel: SrO. — Moleculargewicht = 103·5. — In 100: Sr = 84·54, O = 15·46.

Der Strontian wird durch Glühen des Salpetersäuresalzes oder Kohlensäuresalzes dargestellt und bildet eine grauweisse, poröse Masse. Brügelmann[1]) gelang es, durch Glühen grösserer Mengen (15 bis 20 g) von salpetersaurem Strontium den Strontian krystallisirt (in Würfeln) zu erhalten, isomorph mit den in ähnlicher Weise erhaltenen Kalkkrystallen. Er hat nach Karsten ein specifisches Gewicht von 3·93, nach Filhol 4·611, in krystallisirtem Zustande nach Brügelmann 4·75, schmeckt kaustisch und ist nicht wie die entsprechende Baryumverbindung giftig.

Strontiumhydroxyd.

Strontianhydrat, Strontiumhydrat.

Formel: $Sr(OH)_2$. — Moleculargewicht = 121·5. — In 100: SrO = 82·2, H_2O = 14·8.

Das Hydroxyd bildet sich aus dem Oxyde beim Zusammenbringen desselben mit Wasser und wird in der bei Baryumhydroxyd beschriebenen Weise aus Schwefelstrontium dargestellt. Es schmilzt in höherer Temperatur und wird bei längerem Glühen nach Smith[2]) und nach Bloxam[3]) wasserfrei. Das specifische Gewicht desselben ist 3·625 nach Filhol. In Wasser ist das Hydroxyd unter Wärmeentwickelung löslich. Aus einer siedendheiss gesättigten Lösung krystallisirt es mit 8 Mol. Krystallwasser (Filhol, Smith, Noad, Souchay und Lenssen[4]) im tetragonalen Systeme. Die Krystalle haben ein specifisches Gewicht von 1·396 (Filhol), verwittern leicht unter Abgabe von 7 Mol. Wasser und werden bei 100° wasserfrei. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2 Thle., 100 Thle. kochendes 41·66 Thle. der Strontiankrystalle (Buchholz).

---

[1]) Wiedem. Ann. [2] **2**, 466; **4**, 277. — [2]) Phil. Mag. J. **9**, 87; Pogg. Ann. **39**, 196. — [3]) Jahresber. f. 1859, 132. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 222.

Nach Scheibler[1]) sind in 100 Thln. der Lösung enthalten bei:

	Thle. SrO	Thle. $Sr(OH)_2 + 8H_2O$
0°	0·35	0·90
5	0·41	1·05
10	0·48	1·23
15	0·57	1·46
20	0·68	1·74
25	0·82	2·10
30	1·00	2·57
35	1·22	3·13
40	1·48	3·80
45	1·78	4·57
50	2·13	5·46
55	2·54	6·52
60	3·03	7·77
65	3·62	9·29
70	4·35	11·16
75	5·30	13·60
80	6·56	16·83
85	9·00	23·09
90	12·00	30·78
95	15·15	38·86
100	18·60	47·71
101·2	19·40	49·75

Die farblose, alkalisch reagirende, aus der Luft leicht Kohlensäure anziehende Lösung wird gewöhnlich Strontianwasser genannt. Mit Rohrzucker bildet der Strontian eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, $C_{12}H_{22}O_{11}, SrO$, welche zur Abscheidung des Zuckers aus der Melasse benutzt wird.

Der Strontian ist eine starke Base und bildet mit Säuren die Strontiumsalze, welche in mancher Beziehung mit den Calcium- und Baryumsalzen Aehnlichkeit zeigen. Sie werden an folgendem Verhalten erkannt.

Natronlauge scheidet nur, wenn sie concentrirt ist, aus concentrirten Lösungen der Salze Strontianhydrat ab. Ammoniakflüssigkeit fällt die Lösungen nicht.

Kohlensaure Alkalien fällen auch aus verdünnten Lösungen kohlensaures Strontium.

Phosphorsaures Natrium fällt aus neutralen Lösungen phosphorsaures Strontium.

Schwefelsäure und die löslichen Schwefelsäuresalze fällen aus den Lösungen schwefelsaures Strontium. Wenn die Lösungen nicht concentrirt sind, und zugleich viel freie Säure enthalten, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit (Unterschied von Baryumsalzen). Die Fällung ist nicht so vollständig als die der Baryumsalze, da das schwefelsaure Strontium nicht so wenig löslich ist wie das schwefelsaure Baryum. Wenn man daher die Lösung eines Strontiumsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Natrium fällt und die Flüssigkeit vom Niederschlage

[1]) Neue Zeitschr. f. Rübenzucker 7, 49 u. 257; Wagn. Jahresber. 1881, 705.

abfiltrirt, so hält dieselbe so viel schwefelsaures Strontium gelöst zurück, dass kohlensaures Natrium noch einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Strontium darin hervorbringt (Turner). Durch Zusatz von Alkohol kann man die Abscheidung des schwefelsauren Strontiums befördern. Salzsäure und Salpetersäure löst ihn in bemerkenswerthen Mengen. Metaphosphorsäure beeinträchtigt die Fällung.

Eine Lösung von schwefelsaurem Calcium (Gyps) bewirkt in den Lösungen einen Niederschlag von schwefelsaurem Strontium (Unterschied von Calciumsalzen). Der Niederschlag löst sich, jedoch langsam, auf Zusatz von Kochsalzlösung (Unterschied von schwefelsaurem Baryum).

Weder saures chromsaures Kalium, noch Kieselflusssäure bringen in der Lösung der Strontiumsalze eine Fällung hervor (Unterschied von Baryumsalzen); neutrales chromsaures Kalium hingegen erzeugt in concentrirten Lösungen nach längerem Stehen einen krystallinischen Niederschlag.

Chlorstrontium krystallisirt in Nadeln und ist löslich in Alkohol (Unterschied von Chlorbaryum).

Die meisten Strontiumsalze ertheilen der Löthrohrflamme eine rothe Färbung. Einige unter diesen, namentlich das wasserhaltige Chlorstrontium, färben auch die Weingeistflamme in gleicher Weise. Die Färbung zeigt sich am deutlichsten an dem Glasstabe, mit welchem man während des Brennens umrührt, wenn man denselben aus der Flamme bringt. Man benutzt dieses Verhalten vorzüglich zur Erkennung der Strontiumverbindungen. Man operirt bei der Analyse so, dass die Chlorverbindung entsteht, indem man den aus der zu prüfenden Lösung durch kohlensaures Ammonium in der Wärme erhaltenen Niederschlag in Salzsäure löst und die Lösung verdampft, und bringt davon etwas in die Flamme der Spirituslampe oder löst sie in Weingeist und zündet sie an. Gewöhnlich ist zu ermitteln, ob der Niederschlag, welcher durch Schwefelsäure in einer sehr verdünnten Lösung der Gruppe der alkalischen Erden erhalten wird und welcher aus schwefelsaurem Baryum und schwefelsaurem Strontium bestehen kann, das letztere Salz enthält. Man verwandelt die Schwefelsäuresalze dieses Niederschlages durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium oder durch Kochen mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes in Kohlensäuresalze, löst diese in Salzsäure und verdampft die Lösung, wobei Chlormetalle zurückbleiben. Chlorcalcium färbt die Weingeistflamme auch röthlich, indess nicht so, dass eine Verwechselung mit Chlorstrontium möglich wäre. Operirt man wie angegeben, so ist Calcium ausgeschlossen, da dasselbe aus sehr verdünnten Lösungen durch Schwefelsäure nicht gefällt wird.

Strontiumdioxyd.

Formel: SrO_2. — Moleculargewicht = 119·5.

Strontian nimmt beim Glühen im Luft- oder Sauerstoffstrome keinen Sauerstoff auf. Beim Glühen von kohlensaurem Strontium im Sauerstoffstrome entstehen nach Struve kleine Mengen des Dioxyds. Ein Hydrat desselben, $SrO_2, 8H_2O$, wird leicht durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd

zu Strontianwasser (Thénard[1]), Schöne[2]) in perlglänzenden Schuppen erhalten, die bei 100° ihr Wasser verlieren und reines, bei Rothgluth nicht schmelzendes Dioxyd hinterlassen. Versetzt man wässeriges Natriumsuperoxyd mit der Lösung eines Strontiumsalzes, so entsteht nach Conroy[3]) ein Niederschlag von Strontiumdioxyd mit wechselndem Wassergehalte (8, 10 und 12 Mol.). Bei Temperaturen über 5° zersetzt sich der Niederschlag unter der Flüssigkeit rasch und hinterlässt bei 100° das wasserfreie Dioxyd als weisses Pulver.

Strontiumsalze.

Chlorstrontium. — Formel: $SrCl_2$. — Moleculargewicht = 158·5. — In 100: Sr = 55·24, Cl = 44·76. — Das Salz wird aus dem schwefelsauren Strontium, dem Cölestin, oder aus kohlensaurem Strontium nach Methoden dargestellt, die bei Chlorbaryum beschrieben werden sollen. Es entsteht auch durch Glühen von Strontian im Chlorstrome unter Entwickelung von Sauerstoff. Es bildet wasserfrei eine glasartige, durchsichtige Masse, schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur und hat ein specifisches Gewicht von 2·96 bei 0°, 2·77 beim Schmelzpunkte (Quincke[4]). Aus der wässerigen Lösung erhält man beim Verdampfen lange, sechsseitige Nadeln des hexagonalen Systems mit 6 Mol. Krystallwasser. Dieselben sind luftbeständig, verlieren das Wasser bei 100° vollständig und haben ein specifisches Gewicht von 1·933 bei 17° nach Favre und Valson. 100 Thle. Wasser lösen nach Mulder bei

0° . . .	44·2 Thle. $SrCl_2$	66·5° . . .	88·8 Thle. $SrCl_2$
10 . . .	48·3 „ „	70 . . .	89·6 „ „
20 . . .	53·9 „ „	80 . . .	92·4 „ „
30 . . .	60·0 „ „	90 . . .	96·2 „ „
40 . . .	66·7 „ „	100 . . .	101·9 „ „
50 . . .	74·4 „ „	110 . . .	109·1 „ „
60 . . .	83·1 „ „	118·8 . . .	116·4 „ „
65 . . .	87·5 „ „		

Die gesättigte Lösung siedet bei 118·8°. Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Gerlach bei 15° und einem Gehalte an

5 Proc. $SrCl_2$ . .	1·0453	25 Proc. $SrCl_2$ . .	1·2580
10 „ „ . .	1·0929	30 „ „ . .	1·3220
15 „ „ . .	1·1439	33 „ „ . .	1·3633
20 „ „ . .	1·1989		

Auch in Weingeist ist das Chlorstrontium löslich und zwar nach Gerardin[5]) proportional dem Wassergehalte desselben; in absolutem Alkohol ist es nach dem genannten Chemiker unlöslich. 100 Thle. Weingeist von

[1]) Ann. chim. phys. 8, 312. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 6, 1172. — [3]) Chem. Soc. J. [2] 11, 812. — [4]) Pogg. Ann. 138, 141. — [5]) Ann. chim. phys. [4] 5, 156.

0·990	specifischem	Gewicht	bei	0°	lösen	bei	18°	49·8	Thle. $SrCl_2$
0·985	"	"	"	"	"	"	"	47·0	" "
0·973	"	"	"	"	"	"	"	39·6	" "
0·966	"	"	"	"	"	"	"	35·9	" "
0·953	"	"	"	"	"	"	"	30·4	" "
0·939	"	"	"	"	"	"	"	26·8	" "
0·909	"	"	"	"	"	"	"	19·2	" "
0·846	"	"	"	"	"	"	"	4·9	" "
0·832	"	"	"	"	"	"	"	3·2	" "

Nach Fresenius[1]) löst sich ein Theil des krystallisirten Salzes in 116·4 Thln. kalten und 262 Thln. kochenden Alkohols von 99 Proc. Durch diese Löslichkeit in Weingeist unterscheidet sich das Chlorstrontium von dem ihm sehr ähnlichen Chlorbaryum, welches in Weingeist unlöslich ist.

Aus einer 60 bis 100° warmen wässerigen Lösung des Salzes krystallisirt nach Kremers ein Salz, $SrCl_2 + 2H_2O$, in rectangulären Tafeln.

Das wasserfreie Chlorstrontium absorbirt Ammoniak, indem ein lockeres, weisses Pulver von der Zusammensetzung $SrCl_2, 8H_2O$ entsteht.

Bromstrontium, $SrBr_2$. — Wie die Baryumverbindung zu erhalten. Krystallisirt aus der Lösung mit 6 Mol. Wasser, wie das Chlorstrontium, in langen Nadeln vom specifischen Gewichte 3·96 (Bödeker), welche an der Luft, selbst über Schwefelsäure, nicht verwittern. In Wasser sind sie leicht löslich, auch von Alkohol werden sie gelöst. 100 Thle. Wasser lösen nach Kremers bei

0° . . .	87·7 Thle. $SrBr_2$	59° . . .	133 Thle. $SrBr_2$
20 . . .	99 " "	83 . . .	182 " "
38 . . .	112 " "	110 . . .	250 " "

Beim Erhitzen hinterlassen sie das wasserfreie Bromid. Das specifische Gewicht der Lösung ist nach Kremers bei 19·5° und einem Gehalte an

5 Proc. $SrBr_2$ . .	1·046	30 Proc. $SrBr_2$ . .	1·332
10 " " . .	1·094	35 " " . .	1·41
15 " " . .	1·146	40 " " . .	1·492
20 " " . .	1·204	45 " " . .	1·59
25 " " . .	1·266	50 " " . .	1·694

Jodstrontium, SrJ_2. — Wie die Baryumverbindung zu erhalten. In Wasser leicht lösliche, bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmelzbare, sechsseitige Tafeln, die 6 Mol. Wasser enthalten und an der Luft geglüht Jod verlieren und Strontian zurücklassen. Das specifische Gewicht des wasserfreien Jodstrontiums ist nach Bödeker 4·415. 100 Thle. Wasser lösen nach Kremers bei

0° . . .	164 Thle. SrJ_2	70° . . .	250 Thle. SrJ_2
20 . . .	179 " "	100 . . .	370 " "
40 . . .	196 " "		

[1]) Ann. Chem. Pharm. 59, 127.

Das specifische Gewicht der Lösung ist bei 19·5° und einem Gehalte von

5 Proc. . . .	1·045	40 Proc. . . .	1·491
10 „ . . .	1·091	50 „ . . .	1·695
20 „ . . .	1·200	60 „ . . .	1·955
30 „ . . .	1·330	65 „ . . .	2·150

Fluorstrontium, $SrFl_2$. — Durch Behandeln von kohlensaurem Calcium oder Calciumhydroxyd mit Flusssäure wird das Fluorstrontium als weisses, in Wasser und überschüssiger Flusssäure sehr wenig lösliches Pulver erhalten. In regulären Octaëdern entsteht es beim Zusammenschmelzen von 2 Thln. Chlorstrontium, 1 Thl. Fluornatrium und 1 Thl. Kochsalz und Ausziehen der Schmelze mit Wasser (Fr. Röder).

Chlorigsaures Strontium, $Sr(ClO_2)_2$. — Zerfliessliche, bei 208° sich zersetzende Krystallmasse (Millon [1]).

Chlorsaures Strontium, $Sr(ClO_3)_2$. — Das Salz wird durch Auflösen von kohlensaurem Strontium in wässeriger Chlorsäure erhalten. Aus einer sehr concentrirten Auflösung schiesst es nach Wächter in grossen, pyramidalen Krystallen des rhombischen Systems an, welche wasserfrei sind. Das Salz wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, und schmilzt über 400° unter Zersetzung. A. Souchay [2]) erhielt ein wasserhaltiges Salz, welches kleine, körnige, zerfliessliche Krystalle bildete, die nach der Formel $Sr(ClO_3)_2 + 5H_2O$ zusammengesetzt waren.

Ueberchlorsaures Strontium, $Sr(ClO_4)_2$. — Wie das Baryumsalz zu erhalten. Die concentrirte Lösung gibt beim Erkalten eine Krystallmasse, welche schnell an der Luft zerfliesst. Die Lösung des Salzes in Alkohol brennt mit Purpurflamme.

Bromsaures Strontium, $Sr(BrO_3)_2$. — Durch Auflösen von kohlensaurem Strontium in wässeriger Bromsäure und Abdampfen erhält man monokline Säulen, welche der Formel $Sr(BrO_3)_2 + H_2O$ entsprechen. Sie haben ein specifisches Gewicht von 3·773 nach Topsoë, verlieren das Wasser bei 120° C. und lösen sich leicht, selbst in kaltem Wasser, in 3 Thln. (Rammelsberg).

Jodsaures Strontium, $Sr(JO_3)_2$. — Das Salz ist so schwer löslich, dass es niederfällt, wenn man Jod in Strontianwasser einträgt oder wenn man Lösungen von Chlorstrontium und jodsaurem Natrium vermischt (siehe übrigens das Baryumsalz). Aus heissen Flüssigkeiten scheidet es sich als Pulver mit 1 Mol. Wasser ab; aus kalten Lösungen in Flocken, die sich in Krystalle verwandeln, welche 6 Mol. Wasser enthalten (Rammelsberg). Sie lösen sich in 342 Thln. Wasser von 15° und in 110 Thln. kochendem, auch in warmer Salpetersäure nur schwer. Beim langsamen Abdampfen zwischen 70 und 80° erhält man aus der salpetersauren Lösung kleine, durchscheinende Krystalle des wasserfreien Salzes (Ditte).

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 7, 327. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **102**, 381.

Ueberjodsaures Strontium. — Das Monostrontiumperjodat (metahyperjodsaures Strontium), $Sr(JO_4)_2 + 6H_2O$, entsteht durch Verdampfen einer Lösung von kohlensaurem Strontium in überschüssiger Ueberjodsäure im Exsiccator in grossen, farblosen, triklinen Krystallen, die sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen (Rammelsberg[1]). Das Di- und Tristrontiumperjodat, $Sr_2J_2O_9$ und $Sr_3J_2O_{10}$, werden durch Fällung der entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalze mit einer Strontiumlösung erhalten (Ihre, Longlois[2]). Das Pentastrontiumperjodat (orthohyperjodsaures Strontium), $Sr_5J_2O_{12}$, wird durch Glühen von jodsaurem Strontium erhalten (Rammelsberg).

Schwefligsaures Strontium, $SrSO_3$. — Wird durch wechselseitige Zersetzung von Chlorstrontium und schwefligsaurem Natrium als pulveriger Niederschlag erhalten, der sich in wässeriger schwefliger Säure löst. Diese Lösung gibt das Salz in krystallinischen Körnern. Nach Rammelsberg[3]) bildet das Salz flache, rechtwinklige, vierseitige Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung. An der Luft verwandelt es sich langsam in schwefelsaures Strontium (Muspratt[4]). Beim Glühen entsteht ein Gemisch von Schwefelstrontium und schwefelsaurem Strontium, das gelb bis gelbgrün phosphorescirt (A. Forster[5]). Erhitzt man Strontian in trocknem Schwefligsäuregas, so wird dies bei 230° langsam, bei 290° rasch absorbirt, indem das neutrale Salz, $SrSO_3$, entsteht (Birnbaum und Wittich[6]).

Schwefelsaures Strontium, $SrSO_4$. — Moleculargewicht = 183·5. — In 100: SrO = 56·40, SO_3 = 43·60. — Das schwefelsaure Strontium findet sich in der Natur krystallisirt, spathig, faserig, und heisst Cölestin (von der bläulichen Färbung der faserigen Varietät). Sehr schöne, von dem Schwerspathe nur durch ihre Winkel abweichende Krystalle des Minerals kommen in Begleitung von Schwefel auf Sicilien vor. Das specifische Gewicht ist 3·89. Meist enthält es geringe Mengen der entsprechenden Baryum- und Calciumsalze. Der faserige Cölestin von Dornburg bei Jena wird vorzugsweise zur Darstellung von Strontiumpräparaten benutzt, indem man ihn in der bei Schwefelstrontium angegebenen Weise durch Glühen mit Kohle in Schwefelstrontium überführt. Künstliche Krystalle von Cölestin kann man, nach Manross, durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kalium mit überschüssigem Chlorstrontium darstellen.

Das durch Fällung eines löslichen Strontiumsalzes mit Schwefelsäure erhaltene schwefelsaure Strontium ist ein weisser, je nach dem Salze, aus welchem es abgeschieden wurde, oft im Aeusseren verschiedener Niederschlag. So ist das aus Chlorstrontium gefällte schwer, krystallinisch, das aus einer verdünnten Lösung des Salpetersäuresalzes niedergeschlagene hingegen höchst voluminös und wird erst bei längerem Stehen oder beim Kochen krystallinisch. Metaphosphorsäure hindert die Fällung (S. 674).

Die Löslichkeit des schwefelsauren Strontiums in Wasser ist sehr gering; es bedarf 6895 Thle. kaltes und 9638 Thle. kochendes Wasser, um gelöst zu werden. Die Lösung dient als Reagens auf Baryt. In schwefel-

---

[1]) Pogg. Ann. **134**, 402, **137**, 309. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **34**, 267; Ann. Chem. Pharm. **83**, 164. — [3]) Pogg. Ann. **67**, 249. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 472. — [5]) Pogg. Ann. **133**, 106. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 651; Wittich, Inaug. Dissert., Freiburg 1880.

säurehaltigem Wasser ist es noch weniger löslich; es bedarf davon etwa 11000 bis 12000 Thle. (Fresenius). Reichlicher lösen es verdünnte Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure. Nach Fresenius löst sich 1 Thl. des frisch gefällten Salzes bei zweitägigem Digeriren in der Kälte in 433 Thln. verdünnter Salpetersäure (von 4·8 Proc.), 474 Thln. Salzsäure (von 8·5 Proc.) und in 7843 Thln. Essigsäure (von 15·6 Proc.). Lösungen von Chloriden der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle lösen es in beträchtlicher Menge[1]) (Unterschied von Baryt).

Durch Lösungen von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Ammonium (nicht kohlensaurem Natrium) wird das schwefelsaure Strontium schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt, wenn sie hinreichend lange einwirken. Es entsteht kohlensaures Strontium unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Alkali ($SrSO_4 + K_2CO_3 = SrCO_3 + K_2SO_4$). Das schwefelsaure Alkali beeinträchtigt die Zersetzung nicht, weil kohlensaures Strontium durch kalte Lösungen von schwefelsauren Alkalien nicht in schwefelsaures Strontium umgewandelt wird. Auf schwefelsaures Baryum wirken die kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, und kohlensaures Baryum geht in einer kalten Lösung von schwefelsauren Alkalien vollständig in schwefelsaures Baryum über. Man kann dieses verschiedene Verhalten zur Trennung der Schwefelsäuresalze des Baryums und Strontiums benutzen. Durch zwölfstündige, kalte Digestion mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium wird in einem Gemenge der beiden Salze das Strontiumsalz vollständig zerlegt, ebenso beim Kochen mit einer Lösung, welche kohlensaures und schwefelsaures Kalium enthält (H. Rose).

Barytocölestin hat man zwei seltene Mineralien genannt, welche die Bestandtheile des Schwerspaths und des Cölestins in wechselnden Verhältnissen enthalten.

Mit schwefelsaurem Kalium bildet das schwefelsaure Strontium ein Doppelsalz, $K_2Sr(SO_4)_2$ (Rose[2]).

Ein saures schwefelsaures Strontium, $SrH_2(SO_4)_2$, entsteht nach C. Schultz[3]) beim Digeriren einer Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure mit überschüssigem Strontiumsulfat, oder wenn man in der angegebenen Lösung noch Kaliumsulfat löst. Die körnigen Krystalle werden durch Wasser oder Hitze zersetzt.

Unterschwefligsaures Strontium, $SrS_2O_3 + 5H_2O$. — Wie das Baryumsalz zu erhalten. Weingeist fällt es aus der Lösung in seidenglänzenden Nadeln. Beim Abdampfen gibt die Lösung so grosse Krystalle, dass das Aggregat derselben als einzelner Krystall fast den ganzen Raum der Lauge einnimmt. Die in Wasser leicht löslichen, glänzenden, an der Luft allmälig verwitternden Krystalle sind nach Rammelsberg rhombisch, nach Marignac hingegen monoklinisch. Verdampft man die Lösung bei 50° C. oder darüber, so erhält man nach Kessler ein Salz von der Formel, $SrS_2O_3 + H_2O$.

Unterschwefelsaures Strontium, $SrS_2O_6 + 4H_2O$. — Das Salz wird aus dem Mangansalze durch Schwefelstrontium oder Strontiumhydroxyd erhalten und krystallisirt in hexagonalen, sechsseitigen Tafeln vom speci-

[1]) A. Virek, Chem. Centr. 1862, 402. — [2]) Pogg. Ann. 93, 1. — [3]) Pogg. Ann. 133, 147.

fischen Gewichte 2·373 (Topsoë). Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links (die Lösung ist optisch inactiv, Pape[1]) und löst sich in 4·5 Thln. Wasser von 16°, in 1·5 Thln. von 100°, nicht in Weingeist (Heeren).

Tetrathionsaures Strontium, $SrS_4O_6 + 6H_2O$. — Wie das Baryumsalz zu erhalten. Es wird weniger vollständig durch Weingeist abgeschieden. Beim Verdunsten seiner concentrirten Lösung schiesst es in dünnen Prismen an, wird aber zum grössten Theile zersetzt.

Selenigsaures Strontium. — Das neutrale Salz, $2Sr(SeO_3)_2 + 7H_2O$ oder vielleicht $Sr(SeO_3)_2 + 3H_2O$, entsteht durch Zusatz von selenigsaurem Natrium zu wässerigem Chlorstrontium als weisser, krystallinischer Niederschlag, das saure Salz, $SrH_2(SeO_3)_2$, beim Verdunsten einer Lösung von 1 Mol. kohlensaurem Strontium und 2 Mol. seleniger Säure in Wasser bei 50 bis 60° in mehr als 5 mm langen, glänzenden, monoklinen Säulen, welche in Wasser leicht löslich sind (Nilson).

Salpetersaures Strontium, $Sr(NO_3)_2$. — Moleculargewicht = 211·5. — In 100: SrO = 48·8, N_2O_5 = 51·2. — Das salpetersaure Strontium wird wie das salpetersaure Baryum dargestellt. — Es krystallisirt wasserfrei aus einer heissen Lösung in Octaëdern vom specifischen Gewichte 2·962 gegen Wasser von 3·9° (Schröder), kann aber bei niederer Temperatur aus einer verdünnteren Lösung in Krystallen von einer anderen Form (monoklin) mit 4 Mol. Wasser erhalten werden. Namentlich schön in grossen, blätterig verwachsenen Formen erhält man diese Krystalle durch Stehenlassen einer mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzten wässerigen Lösung des Salzes. Die Krystalle haben ein specifisches Gewicht von 2·249 bei 15·5° (Favre und Valson), verwittern rasch und werden bei 100° wasserfrei (Souchay und Lenssen). Das wasserfreie Salz löst sich in 5 Thln. kalten Wassers und 1/2 Thl. kochenden Wassers. Nach Mulder lösen 100 Thle. bei

5°	47·3	60°	94·0
10	54·9	70	95·6
20	70·8	80	97·2
30	87·6	90	99
31·3	90·0	100	101·1
40	91·3	105	102·3
50	92·6	107·9	102·9.

Die gesättigte Lösung siedet bei 107·9°. Das specifische Gewicht der Lösung ist nach Kremers bei 19·5° und einem Gehalte an

5 Proc. $Sr(NO_3)_2$	1·041	25 Proc. $Sr(NO_3)_2$	1·235
10 „ „	1·085	29 „ „	1·292
15 „ „	1·131	35 „ „	1·354
20 „ „	1·181	40 „ „	1·422.

In Weingeist ist das Salz nur sehr wenig löslich. Nach H. Rose löst sich 1 Thl. in 8500 Thln. absolutem Alkohol, in 60000 Thln. eines Gemenges von Alkohol und Aether.

---

[1]) Pogg. Ann. **139**, 224.

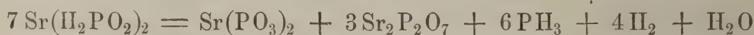
Man benutzt es zur Darstellung einer Mischung, welche mit rother Flamme abbrennt (Rothfeuer); 40 Thle. wasserfreies, salpetersaures Strontium, 13 Thle. gewaschene Schwefelblumen, 5 Thle. chlorsaures Kalium und 4 Thle. Schwefelantimon; oder 40 Thle. salpetersaures Strontium, 13 Thle. gewaschene Schwefelblumen, 6 Thle. chlorsaures Kalium und 2 Thle. Kohle können dazu genommen werden. Ueber die nöthige Vorsicht bei der Darstellung dieser Mischungen siehe chlorsaures Kalium S. 113. Eine ganz geruchlos abbrennende Mischung erhält man durch Zusammenschmelzen von $4^1/_2$ Thln. salpetersaurem Strontium mit 1 Thl. Schellack. Beim Verbrennen bleibt kohlensaures Strontium zurück, das leicht wieder in Salpetersäuresalz übergeführt werden kann.

Salpetrigsaures Strontium, $Sr(NO_3)_2$. — Wie das Baryumsalz zu erhalten, nur muss man, um den Rückhalt von salpetersaurem Strontium zu entfernen, viel weiter eindampfen. Am zweckmässigsten stellt man es daher aus salpetrigsaurem Silber und Chlorstrontium durch Wechselzersetzung, oder aus salpetersaurem Baryum durch Reduction mit Bleischwamm dar. Es krystallisirt in feinen, zerfliesslichen Nadeln, oder wenn die Lösung bei 90° verdunstet wird, in schönen, luftbeständigen Octaëdern (W. Hampe[1]).

Phosphorsaures Strontium. — Die orthophosphorsauren Salze entsprechen völlig denen des Calciums. Das pyrophosphorsaure Strontium, $Sr_2P_2O_7 + H_2O$, fällt als amorphes, weisses Pulver bei Zusatz von pyrophosphorsaurem Natrium zu salpetersaurem Strontium in der Kälte; erwärmt man die Flüssigkeit, so verwandelt sich dasselbe in kleine Krystalle. Von dem metaphosphorsauren Strontium ist nur die Madrell'sche Modification, das monometaphosphorsaure Salz, bekannt.

Phosphorigsaures Strontium, $2SrHPO_3 + 3H_2O$, fällt als krystallinischer Niederschlag beim Neutralisiren der gemischten Lösungen von Chlorstrontium und Phosphorchlorür in Wasser mit Ammoniak (Rammelsberg).

Unterphosphorigsaures Strontium, $Sr(H_2PO_2)_2$. Wird durch Auflösen von kohlensaurem Strontium in der wässerigen Säure und Verdunsten, oder wie das Baryumsalz dargestellt. Es bildet luftbeständige Blättchen, die sich beim Erhitzen dem Calciumsalze entsprechend nach der Gleichung:



$$7Sr(H_2PO_2)_2 = Sr(PO_3)_2 + 3Sr_2P_2O_7 + 6PH_3 + 4H_2 + H_2O$$

zersetzen und in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich sind.

Arsenigsaures Strontium. — Durch Wechselzersetzung der Lösungen von Strontiumsalzen und arsenigsaurem Ammonium wird ein flockiger Niederschlag erhalten, der sich in Wasser ziemlich leicht löst und sich aus der Lösung, beim Verdampfen, als feines, krystallinisches Pulver ausscheidet. Er ist, nach Stein, $Sr(AsO_2)_2 + 4H_2O$ zusammengesetzt, also neutrales Salz.

Arsensaures Strontium. — Die Verbindungen der Arsensäure mit Strontium gleichen im Allgemeinen den entsprechenden Baryum-

[1] Ann. Chem. Pharm. 125, 340.

verbindungen, und sind wie diese zu erhalten. Das einfach saure Salz, $2SrHAsO_4 + 3H_2O$, ist körnig.

Antimonsaures Strontium, $Sr(SbO_3)_2 + 6H_2O$, wird durch Fällung entsprechend dem Calciumsalze erhalten.

Borsaures Strontium. — Eine Reihe von Verbindungen des Bortrioxyds mit Strontian ist neuerlichst von Ditte[1]) erhalten worden. Werden gleiche Molecüle Borsäure und Strontian im Kohlentiegel bis zum heftigsten Glühen erhitzt, so erhält man eine klare, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze neben einem unschmelzbaren Bodensatze. Wird erstere mit einem Gemisch von Chlornatrium und Chlorkalium und viel Strontian oder Chlorstrontium umgeschmolzen, so erhält man die Verbindungen $Sr_3B_4O_9(3SrO, B_2O_3)$, platte, kleine Säulen, $SrB_2O_4(SrO, B_2O_3)$, dicke, gestreifte Krystalle oder $SrB_6O_{10}(SrO, 3B_2O_3)$, dicke, vierseitige, zugespitzte Säulen. Versetzt man eine Boraxlösung mit wässerigem Chlorstrontium, so entsteht ein weisser Niederschlag, der, nach Brett, bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $SrB_4O_7 + 4H_2O$ besitzt. Der in der Kälte erhaltene Niederschlag hat nach H. Rose annähernd die Zusammensetzung $3SrO, 5B_2O_3, 7H_2O$. Er ist in viel Wasser und wässerigen Ammoniumsalzen löslich. Setzt man den Niederschlag zu schmelzendem Chlornatrium-Kalium, so erhält man, nach Ditte, das Salz SrB_4O_7 in langen, feinen und dünnen Nadeln, die in kalter Salpetersäure löslich sind.

Kohlensaures Strontium, $SrCO_3$. — Moleculargewicht = 147·5. — In 100: $SrO = 70{\cdot}17$, $CO_2 = 29{\cdot}83$. — Das natürliche, kohlensaure Strontium, welches gewöhnlich faserig ist und Strontianit genannt wird, ist bisweilen durchscheinend und farblos, gewöhnlich aber gelblich oder grünlich gefärbt. Die Krystalle sind rhombisch, dem Ansehen nach hexagonalen Pyramiden ähnlich. Das specifische Gewicht ist 3·4 bis 3·7. — Die Darstellung des kohlensauren Strontiums ist ganz wie die des kohlensauren Baryums (S. 677). In Wasser ist es sehr wenig auflöslich ($^1/_{18000}$), reichlicher in kohlensäurehaltigem Wasser; ziemlich leicht löst es sich in Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammonium; man findet es in einigen Mineralwässern. Von Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammonium enthält, wird nur $^1/_{56500}$ aufgenommen (Fresenius). Bei heftigem Glühen entlässt es die Kohlensäure. Beim Erhitzen von Strontian in Kohlensäuregas auf 550° wird dieses unter lebhaftem Erglühen absorbirt, indem die Temperatur auf 1051° steigt[2]).

Cyanstrontium, $Sr(CN)_2$ oder $SrCy_2$, entsteht beim Glühen von entwässertem Ferrocyanstrontium bei Abschluss der Luft, neben kohlensaurem Strontium und kann von diesem durch Ausziehen mit Wasser getrennt werden. Die Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft sehr schnell zersetzt; beim Einkochen derselben in einer Retorte erhält man Krystalle, die denen des Cyanbaryums vollständig gleichen (Schultz).

Rhodanstrontium, $Sr(SCN)_2$. — Wie die Baryumverbindung darzustellen. In Wasser und Alkohol leicht lösliches, zerfliessliches Salz,

[1]) Compt. rend. 77, 785. — [2]) Raoult, Compt. rend. 92, 1110.

schwierig in Krystallen oder warzenförmigen Massen zu erhalten, welche der Formel $Sr(SCN)_2 + 3H_2O$ entsprechen (Meitzendorff).

Kieselfluorstrontium, $SrSiFl_6 + 2H_2O$. — Man erhält dieses Salz durch Auflösen von kohlensaurem Strontium in Kieselflusssäure und Abdampfen der Lösung nach Berzelius in kurzen, vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, nach Stolba[1]) in schönen, monoklinen Krystallen vom specifischen Gewichte 2·988 bis 2·999. Sie verlieren das Krystallwasser bei gelindem Erhitzen und lösen sich in reinem Wasser nicht unzersetzt, wohl aber in solchem, welches freie Kieselflusssäure (2·5 bis 4 Proc.) enthält (Berzelius). Es unterscheidet sich dies Salz durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol von dem entsprechenden Baryumsalze und ersteres kann deshalb zur Trennung beider Metalle benutzt werden.

Chromsaures Strontium, $SrCrO_4$. — Nur aus concentrirter Lösung der Strontiumsalze fällt chromsaures Kalium einen gelben Niederschlag von chromsaurem Strontium, der in Wasser leicht löslich ist.

Ein dichromsaures Strontium, $SrCr_2O_7 + 3H_2O$, wird leicht durch Verdunsten einer Lösung des neutralen Salzes in wässeriger Chromsäure in grossen, schief rhombischen, rothen Krystallen erhalten (Bahr). Das Salz ist so viel leichter löslich als das dichromsaure Baryum, dass man dichromsaures Kalium zur Unterscheidung, ja selbst zur Scheidung von Baryt und Strontian benutzen kann.

Molybdänsaures Strontium. — Das normale Salz, $SrMoO_4$, wird wie das Calciumsalz erhalten und bildet gut ausgebildete, quadratische Pyramiden (H. Schultze).

Wolframsaures Strontium. — Das normale Salz, $SrWO_4$, wird durch Fällen eines Strontiumsalzes mit normalem, wolframsaurem Kalium oder durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. normalem, wolframsaurem Natrium mit 2 Thln. Chlorstrontium und 2 Thln. Kochsalz erhalten und bildet entweder ein weisses, beim Glühen etwas leuchtendes Pulver oder schöne, weisse, durchscheinende Krystalle von der Form des Wolframbleierzes (H. Schultze). Das metawolframsaure Strontium, $SrW_4O_{13} + 8H_2O$, wie das Calciumsalz dargestellt, krystallisirt in Quadratoctaëdern (Scheibler).

Vanadinsaures Strontium. — Es ist das metavanadinsaure Strontium, $Sr(VO_3)_2 + 4H_2O$, das divanadinsaure Strontium, $SrV_4O_{11} + 9H_2O$, und das trivanadinsaure Strontium, $2SrV_6O_{16} + 27H_2O$, nach den bei den Calciumsalzen angegebenen Methoden dargestellt. Ausserdem ist noch ein Salz, $Sr_4V_{14}O_{39} + 30H_2O$ ($4SrO, 7V_2O_5, 30H_2O$), beschrieben worden (Norblad, v. Hauer).

---

[1]) Chem. Centr. 1880, 259.

Strontium und Schwefel.

Die Verbindungen des Strontiums mit Schwefel gleichen im Allgemeinen den entsprechenden Calciumverbindungen und lassen sich auf analoge Weise darstellen. Man kennt bis jetzt ein Einfach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelstrontium und das Strontiumsulfhydrat.

Was wir über die Verbindungen wissen, verdanken wir ausser den älteren Arbeiten von Berzelius und Gay-Lussac vorzugsweise den neueren Untersuchungen von E. Schöne[1]).

Einfach-Schwefelstrontium.

Formel: SrS. — Moleculargewicht = 119·5.

Das Sulfid wird in reinem Zustande, wie das Einfach-Schwefelbaryum, durch Erhitzen des Strontiumoxyds, des wasserfreien Strontians, in einem Strome von mit Kohlensäuregas gemischtem Schwefelkohlenstoffdampfe erhalten (siehe Einfach-Schwefelbaryum). Es ist vollkommen weiss, nicht röthlich, wie das Einfach-Schwefelbaryum, dem es übrigens gleicht. — Das rohe Schwefelstrontium, welches den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Verbindungen des Strontiums bildet, erhält man wie das rohe Schwefelbaryum durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Strontium mit Kohle u. s. w. Kern[2]) stellt dasselbe durch Glühen von Strontiumhyposulfit (aus Chlorstrontium, Natriumhyposulfit und Zusatz von Alkohol erhalten) dar. Wasser wirkt auf Schwefelstrontium wie auf Schwefelbaryum; das Sulfuret zerfällt nämlich, wenn es in einer grossen Menge kochenden Wassers gelöst wird, in Strontiumhydroxyd und Strontiumsulfhydrat, denn eine kochend bereitete Lösung gibt, selbst nachdem sie concentrirt worden ist, nur Krystalle von wasserhaltigem Hydrat, während Strontiumsulfhydrat in Lösung bleibt. Behandelt man das Sulfuret mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser, so geht vorzugsweise Sulfhydrat in Lösung und der zurückbleibende Theil gibt an neue Mengen Wasser fast nur Strontiumhydroxyd ab (H. Rose).

Strontiumsulfhydrat.

Formel: $Sr(SH)_2$. — Moleculargewicht = 153·5.

Eine Lösung von Sulfhydrat erhält man durch Sättigen von Strontianwasser mit Schwefelwasserstoff und durch Behandeln von Einfach-Schwefelstrontium mit wenig Wasser. Die Lösung, im luftleeren Raume

---

[1]) Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Juni 1862. — Im Auszuge auch. J. pr. Chem. 87, 94. — [2]) Chem. News 32, 137.

neben Schwefelsäure verdunstet, gibt grosse, gestreifte Säulen, welche beim Erhitzen, unter Verlust ihres Krystallwassers und Austritt von Schwefelwasserstoff, zu Einfach-Schwefelstrontium werden (Berzelius). In ihrem übrigen Verhalten gleicht die Verbindung der analogen Baryumverbindung.

Vierfach-Schwefelstrontium.

Formel: SrS_4. — Moleculargewicht = 215·5.

Man erhält diese Verbindung in Lösung dadurch, dass man 1 Mol. Einfach-Schwefelstrontium (5 Thle.) mit 3 Atomen Schwefel (4 Thle.) in Wasser zusammenbringt. Je nach der Temperatur, bei welcher man die Lösung verdunstet, resultirt das Vierfach-Schwefelstrontium mit verschiedenem Wassergehalte.

Verdunstet man nicht über 17° C., so bleibt ein bräunlich rother, zäher Syrup, der bei 8° C. zu einer gelbrothen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche erst bei 25° C. wieder schmilzt. Diese krystallinische Masse und auch der Syrup sind Tetrasulfid mit 6 Mol. Krystallwasser, $SrS_4 + 6\,aq$. In schön ausgebildeten Krystallen resultirt die Verbindung dadurch, dass man in einer verschliessbaren Flasche über das Tetrasulfid mit 2 aq., von welchem sogleich die Rede sein wird, den eben erwähnten Syrup schichtet und darauf eine sehr geringe Schicht Wasser giesst. Von den festen Krystallen ausgehend, bilden sich dann bei einer nicht viel über 0° liegenden Temperatur grosse, orangegelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle. Die Verbindung ist stark hygroskopisch, in Wasser und Alkohol löslich; ihre Lösung wird durch Einwirkung der atmosphärischen Luft unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von unterschwefligsaurem Strontium zersetzt.

Wenn man den fraglichen Syrup bei einer Temperatur über 17° C., am besten bei 20 bis 25° C., im luftleeren Raume weiter concentrirt, oder wenn man ihn auf 100° C. erhitzt, so entlässt er 4 Mol. Wasser und es bleibt Tetrasulfid mit 2 Mol. Wasser zurück: $SrS_4 + 2\,aq$. Dies ist eine hellgelbe, warzenförmige Masse, welche sich über 100° C. wie das entsprechende Vierfach-Schwefelbaryum zersetzt.

Wird die concentrirte alkoholische Lösung eines der wasserhaltigen Tetrasulfide der langsamen Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, oder lässt man Krystalle des Sulfides, $SrS_4 + 6\,aq.$, an der Luft zerfliessen, so erhält man schön rubinroth gefärbte, durchsichtige, wahrscheinlich rhomboëdrische Krystalle in geringer Menge. Sie sind, nach Schöne, ein wasserhaltiges Strontiumoxytetrasulfid, d. h. eine Verbindung von Strontiumoxyd mit Strontiumtetrasulfid. Anderweitige Oxydationsproducte finden sich stets dabei. Als wahrscheinliche Formel für die Zusammensetzung gibt Schöne $SrO, SrS_4 + 12\,H_2O$. Er hält diese Krystalle für identisch mit denjenigen, welche Gay-Lussac durch Stehenlassen einer Lösung von Einfach-Schwefelstrontium an der Luft erhalten und für Zweifach-Schwefelstrontium angesprochen hat. Wasser zersetzt die Verbindung, es scheidet sich Strontianhydrat aus und es entsteht eine gelbe Lösung, die nicht Sulfhydrat enthält, da sie mit Manganoxydulsalzlösung nicht Schwefelwasserstoff entwickelt.

Fünffach-Schwefelstrontium.

Ist nur in Lösung bekannt. Sättigt man eine Lösung von Vierfach-Schwefelstrontium in der Kälte mit Schwefel, so enthält sie auf 1 Atom Strontium 5 Atome Schwefel, wie schon Berzelius gefunden und Schöne neuerdings bestätigt hat. Beim Eindampfen wird die Lösung ganz wie die Lösung der analogen Baryumverbindung zersetzt, es scheidet sich 1 Atom Schwefel ab und es entsteht Tetrasulfid. Die Lösung des Pentasulfids kann bei Siedhitze noch Schwefel auflösen; dieser scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder aus.

Nach Schöne scheinen, wie oben bereits angegeben wurde, ein Strontiumbisulfid und Trisulfid nicht zu existiren. Löst man weniger als 2 Atome Schwefel in Einfach-Schwefelstrontium auf, so wird nur Tetrasulfid gebildet; der Ueberschuss des Einfach-Schwefelstrontiums verhält sich ganz indifferent gegen Schwefel, bleibt ausserhalb der Reaction und wird durch die Einwirkung des Wassers in Oxydhydrat und Sulfhydrat zerlegt.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Strontiums.

Die quantitative Bestimmung des Strontiums in seinen Verbindungen ist gleich der des Calciums. Man bestimmt es entweder als schwefelsaures oder kohlensaures Strontium, doch ist die Fällung in letzterer Form vorzuziehen, da das schwefelsaure Strontium in Wasser zwar schwerer löslich als das entsprechende Calciumsalz, aber doch nicht unlöslich ist. Vermindert wird die Löslichkeit durch Zusatz von Weingeist zu der gefällten Flüssigkeit. 100 kohlensaures Strontium entsprechen 70·17 SrO, 59·322 Sr; 100 schwefelsaures Strontium 56·4 SrO, 47·683 Sr.

Die Scheidung des Strontiums von den Alkalimetallen wird wie die des Calciums durch kohlensaures Ammonium bewerkstelligt oder durch Schwefelsäure unter Zusatz von Weingeist. Die Erzmetalle und Erdmetalle werden vom Strontium wie vom Calcium durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak geschieden.

Zur Scheidung des Strontiums von Calcium lässt man nach H. Rose die sehr concentrirte Lösung der Verbindungen mit einem sehr grossen Ueberschusse einer Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Ammonium in 4 Thln. Wasser entweder 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder eine Zeit lang kochen unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und zeitweiligem Hinzufügen von einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit. In dem entstandenen Niederschlage ist das Strontium als schwefelsaures Strontium enthalten, die Lösung enthält schwefelsaures Calcium; aus derselben wird, nach Verdünnung, der Kalk durch oxalsaures Ammonium gefällt. Auch schwefelsaures Strontium und schwefelsaures Calcium lassen sich durch Kochen mit der Lösung von schwefelsaurem Ammonium von einander trennen.

Eine andere von **Stromeyer** empfohlene Methode beruht darauf, dass salpetersaures Calcium in Alkohol oder einem Gemische von Aether und Alkohol leicht löslich ist, während sich das entsprechende Strontiumsalz darin nicht löst. Man behandelt in einer zu verschliessenden Flasche die ganz trocknen salpetersauren Salze mit absolutem Alkohol, dem man zweckmässig ein gleiches Volum Aether hinzufügt. Das nach einigen Stunden allein zurückgebliebene salpetersaure Strontium wird in bedecktem Trichter abfiltrirt, mit der Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, in Wasser gelöst und als schwefelsaures Strontium bestimmt. Der Kalk wird aus dem Filtrate durch Schwefelsäure gefällt.

Sind aus einer Lösung kohlensaures Strontium und kohlensaures Calcium gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammonium gefällt worden und ermittelt man den Kohlensäuregehalt in dem Niederschlage, so lässt sich aus demselben das Verhältniss berechnen, in welchem die beiden Salze darin vorhanden sind. Die Ermittelung des Kohlensäuregehalts geschieht durch starkes Glühen des Niederschlages über dem Gasgebläse; der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Angenommen, 2 g des Niederschlages hätten 0·7383 g Kohlensäure verloren, so ergibt sich daraus die Menge des kohlensauren Calciums wie folgt. 0·7383 g Kohlensäure entsprechen 2·475 g kohlensaurem Strontium (44 : 147·5 = 0·7383 : 2·475). Die Differenz zwischen diesem Gewichte und dem angewandten Gewichte Niederschlag (2 g) beträgt also 0·475 g. Nun verhält sich die Zahl 0·475 zu der Menge des kohlensauren Calciums im Niederschlage wie die Differenz zwischen den Moleculargewichten des kohlensauren Strontiums und des kohlensauren Calciums (47·5) zu dem Moleculargewichte des kohlensauren Calciums (100). Also 47·5 : 100 = 0·475 : x; x = 1. Der Niederschlag enthält 1 g kohlensaures Calcium, also auch 1 g kohlensaures Strontium.

Baryum.

Literatur: Scheele und Gahn, Scheele Opusc. 2, 262. — H. Davy, Phil. Transact. 1808, 343. — Berzelius und Pontin, Gilb. Ann. 36, 255. — Hare, N. Bibl. univ. 23, 200; J. pr. Chem. 19, 249. — Bunsen, Pogg. Ann. 91, 619; Ann. Chem. Pharm. 92, 248; J. pr. Chem. 62, 177.

Zeichen: Ba. — Atomgewicht = 137 (O = 16), 136·8 (H = 1).

Das Baryum gehört zu den Metallen, welche nicht in sehr bedeutender Menge vorkommen. Ebenso wenig wie die Alkalimetalle kann sich metallisches Baryum auf der Oberfläche der Erde finden und ebenso wenig wie die Alkalien sein basisches Oxyd, der Baryt. Das Metall ist äusserst oxydirbar, und der in Wasser lösliche Baryt ist eine starke Base. Die häufigste und wichtigste in der Natur vorkommende Verbindung des Baryums ist das ganz unlösliche schwefelsaure Baryum, das als Schwerspath bekannte Mineral. Seltener ist das ebenfalls unlösliche kohlensaure Baryum, der Witherit. In Verbindung mit anderen Metallsalzen findet sich das Baryum im Barytocoelestin, $(BaSrCa)SO_4$, Barytocalcit, $BaCO_3 + CaCO_3$, Psilomelan oder Hartmanganerz, $(MnBa)O + 2MnO_2$; auch in den Silicaten Brewsterit, $H_4(Sr, Ba)Al_2Si_6O_{18} + 3H_2O$, Harmoton, $H_2(K_2Ba)Al_2Si_5O_{15} + 4H_2O$, Hyolaphan, $K_2Ba, 2Al_2Si_8O_{24}$, findet sich Baryum in wesentlichen Mengen. Kleine Mengen von Baryumverbindungen finden sich auch in verschiedenen anderen Mineralien — A. Mitscherlich hat es unter anderen in Feldspathen nachgewiesen — und in vielen Mineralwässern. Nach Forchhammer soll auch im Meerwasser eine geringe Menge davon enthalten sein. Scheele gibt an, dass Baryt in Pflanzenaschen vorkomme, was in neuerer Zeit von Eckart[1]) bestätigt ist, der Baryt in der Asche von Buchenholz nachwies, das auf kohlensaures Baryum enthaltendem, buntem Sandsteine in der Nähe von Göttingen gewachsen war.

Scheele und Gahn erkannten zuerst, dass in dem Schwerspathe eine damals unbekannte Erde enthalten sei. Man nannte die Erde anfangs Schwererde, dann Baryt (βαρὺς, schwer); davon hat später das Metall der Erde den Namen erhalten.

Das Metall.

Das Baryum lässt sich weit schwieriger als die Alkalimetalle darstellen. Es kann ebenso wenig wie das Lithium aus dem Kohlensäuresalze durch Kohle reducirt werden und seine Abscheidung durch Elektrolyse

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 294.

wird durch die Unschmelzbarkeit oder Schwerschmelzbarkeit der dazu geeigneten Verbindungen erschwert, auch dadurch, dass das Metall selbst nicht leicht schmelzbar ist. Man operirt am besten so, dass zunächst Baryum-Amalgam resultirt und verflüchtigt aus diesem das Quecksilber durch Erhitzen, auf eine Weise, dass Oxydation des zurückbleibenden Metalls nicht erfolgen kann, also in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Davy erhielt im Jahre 1808, nachdem schon früher von Berzelius und Pontin ein Baryum-Amalgam dargestellt war, das metallische Radical der Baryterde mit Hülfe der Volta'schen Säule auf folgende Weise. Aus Baryterde oder kohlensaurem Baryum wurde mit Wasser ein Teig gebildet und dieser auf Platinblech gelegt; in eine Vertiefung dieses Teiges wurde etwas Quecksilber geschüttet und dieses mit dem negativen, das Platinblech aber mit dem positiven Pole der (aus 500 Paaren bestehenden) Säule in Verbindung gesetzt. Das reducirte Metall wurde von dem Quecksilber aufgenommen und von diesem durch Erhitzen in einer retortenförmig gebogenen Röhre von Glas oder Eisen, die mit Steinöldampf (besser Wasserstoffgas) gefüllt war, befreit.

Besser als Baryt eignet sich Chlorbaryum, um durch Elektrolyse das Metall zu erhalten. Nach Bunsen[1]) verfährt man in folgender Weise. Chlorbaryum wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser zu einem Breie angerührt; diesen gibt man in einen (den positiven Pol bildenden) Kohlentiegel, erwärmt den Tiegel durch Einstellen in ein Wasserbad auf 100° C. und taucht in den Brei den aus amalgamirtem Platindraht bestehenden negativen Pol einer galvanischen Batterie. An dem Pole scheidet sich bald das Baryum-Amalgam in silberweissen, festen, krystallinischen Krusten ab. Da sich das Amalgam an feuchter Luft schnell unter Erhitzung und Bildung von Barythydrat zersetzt, so muss man es ohne Verzug in einem Kohlenschiffchen in einem Strome trocknen reinen Wasserstoffgases erhitzen, wobei das Baryum als eine aufgeblähte, dunkel angelaufene Masse zurückbleibt, in deren Blasenräumen oft eine silberweisse, metallglänzende Oberfläche sichtbar ist. — Matthiesen[2]) reducirte das Baryum aus geschmolzenem Chlorbaryum, dem etwas Chlorammonium zugesetzt war, durch den galvanischen Strom in einer Thonzelle, nach seiner bei Lithium erwähnten (Seite 455), von Hiller vereinfachten Methode. Das so erhaltene gelbe, pulverige Metall enthielt aber wahrscheinlich Kieselsäure und Thonerde, die es am Zusammenschmelzen hinderten. Hiller gibt an, es sei ihm auf diesem Wege nicht gelungen, reines Metall darzustellen. Das Präparat entwickelte mit Salzsäure Siliciumwasserstoff, enthielt also Kieselbaryum.

Das Baryum lässt sich auch, wie H. Davy zuerst zeigte, durch Einwirkung von Kaliumdampf auf Baryt oder Chlorbaryum erhalten. Nach Regnault bringt man den Baryt, in einem Platinnachen, in einen an beiden Enden offenen Flintenlauf und legt in einiger Entfernung von dem Baryt einige Stücke Kalium. Man verbindet dann das Ende des Laufs, nach welchem zu das Kalium liegt, mit einem Apparate, welcher trocknes Wasserstoffgas liefert, und lässt dies Gas den Lauf durchstreichen. Sobald die Luft vollständig entfernt ist, erhitzt man die Stelle des Laufs,

---

[1]) Pogg. Ann. 91, 619, auch Ann. Chem. Pharm. 92, 248 und J. pr. Chem. 62, 177. — [2]) J. pr. Chem. 67, 494; Jahresber. f. Chem. 1855, 323.

wo der Baryt sich befindet, zum starken Rothglühen, die Hitze theilt sich bald dem Kalium mit, dies verflüchtigt sich und reduzirt den Baryt. Unter fortwährendem Durchströmen des Wasserstoffgases lässt man erkalten, zieht dann den Nachen heraus und behandelt den Inhalt, ein Gemenge von Baryum und Kali, mit Quecksilber, welches das Baryum löst. Aus dem Amalgam kann das Quecksilber in einem Strome Wasserstoffgas abdestillirt werden, wobei dann das Baryum zurückbleibt. Auch durch Erhitzen von Baryt mit Natrium, Ausziehen mit Quecksilber u. s. w. lässt sich das Baryum erhalten (Kern [1]).

Am bequemsten erhält man das Baryum-Amalgam, nach W. Crookes [2]), durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Chlorbaryum, nach einer ursprünglich von Böttger angegebenen Methode. Man bringt zu einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorbaryum Natriumamalgam, und erhitzt auf 33° C., Baryum und Natrium vertauschen ihre Plätze, in der Flüssigkeit befindet sich Chlornatrium, während sich Baryum-Amalgam gebildet hat. Um alles Natriumamalgam in Baryum-Amalgam überzuführen, behandelt man das Product der ersten Einwirkung nach Entfernung der kochsalzhaltigen Flüssigkeit nochmals mit gesättigter Chlorbaryumlösung, giesst dann die Flüssigkeit möglichst vollständig von dem Amalgam ab, knetet dasselbe zur Entfernung der Salze unter Wasser und presst es schliesslich nach dem Trocknen durch ein Tuch, wobei das überschüssige Quecksilber abläuft. So dargestellt, bildet es eine feste, krystallinische Masse, welche an der Luft sich nur langsam oxydirt und aus welcher durch Destillation in oben angegebener Weise das metallische Baryum leicht erhalten werden kann. Nimmt man die Destillation in Glasgefässen vor, so darf man die Temperatur nicht bis zur Rothgluth steigern, weil sonst das Baryum das Glas angreift. Nach J. Donath [3]) ist jedoch das so erhaltene Metall nicht rein, sondern enthält bis 77 Proc. Quecksilber, selbst wenn das Amalgam im Porzellanrohre zur Weissgluth erhitzt war (?).

Das Baryum ist nach Bunsen ein goldgelbes, schwach glänzendes, etwas hämmerbares Metall. Die Angabe anderer Chemiker, dass das Baryum eine weisse Farbe habe, erklärt sich daraus, dass dieselben ein quecksilberreiches Metall unter Händen hatten. Es schmilzt bei Rothglühhitze und lässt sich nicht destilliren. Sein specifisches Gewicht ist grösser als das der concentrirten Schwefelsäure, indem es darin untersinkt. Es wird zu 3·75 bis 4 angegeben. In Wasser oxydirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft zu Barythydrat. Vor dem Knallgasgebläse verbrennt es mit grünlicher Flamme (Clarke).

Wenn man, nach Beketoff [4]), in einem Kohlentiegel Aluminium mit Aetzbaryt unter Zusatz von etwas Chlorbaryum schmilzt, so erhält man eine grossblättrige Legirung von Aluminium und Baryum von schwankendem Aluminiumgehalte; diese besitzt eine etwas dunklere Farbe als Aluminium, mit einem schwachen Stich ins Gelbliche. Da das Aluminium nicht flüchtig ist, so kann man aus der Legirung durch Destillation das Baryum nicht abscheiden. Sie zersetzt das Wasser leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur; die Flüssigkeit zeigt keine alkalische Reaction,

---

[1]) Chem. News **31**, 244. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1862, 126. — [3]) Phil. Mag. [5] **8**, 84. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 375.

es ist daher wahrscheinlich, dass sich Baryt und Thonerde sogleich miteinander verbinden.

Legirungen von Baryum (auch Strontium, Calcium) mit Blei, Wismuth, Antimon u. s. w. lassen sich, nach Caron, in der Weise erhalten, dass man diese Metalle zuerst mit etwa $^1/_3$ ihres Gewichts Natrium legirt und die Legirung in geschmolzenes Chlorbaryum bringt. Legirungen mit Zinn entstehen beim Erhitzen eines innigen Gemenges von kohlensaurem Natrium, Kohle, Chlorbaryum und fein zertheiltem Zinn, bis sich keine natriumhaltige Dämpfe mehr entwickeln. Durch Wasser werden alle diese Legirungen zersetzt, das schwere Metall bleibt als schwarzes Pulver zurück.

Das Spectrum des Baryums ist complicirter als die Spectren der vorher betrachteten Elemente. Es enthält eine grosse Zahl nicht sehr scharfer grüner und einige verschwommen rothe Linien. Am charakteristischsten sind die grünen Linien Ba_α und Ba_β und die Linie Ba_γ. Die Spectralreaction des Baryums ist weniger empfindlich als die des Calciums und Strontiums. Etwa $^1/_{1000}$ mg lässt sich noch mit völliger Deutlichkeit erkennen. Die Halogenverbindungen, das Hydroxyd, das Carbonat und das Sulfat, zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten, durch Salzsäure angreifbare Silicate werden, wie bei Calcium angegeben, mit einem Tropfen Salzsäure in die Pfanne gebracht, nicht dadurch zersetzbare mit kohlensaurem Natrium aufgeschlossen (vergl. S. 528). In dem Funkenspectrum des Baryums sind andere Linien als in dem Flammenspectrum enthalten.

Ein grosser Ueberschuss an Calciumverbindungen verhindert im Spectralapparate das Auftreten der Baryumreaction. Will man kleine Mengen von Baryum neben grösseren Mengen von Calcium nachweisen, so glüht man, nach Engelbach[1]), 1 bis 2 g des natürlichen, oder des durch Zersetzung des Schwefelsäuresalzes oder Silicats mit kohlensaurem Natrium erhaltenen kohlensauren Calciums im gepulverten Zustande heftig, kocht den Rückstand mit wenig destillirtem Wasser aus und verdampft die rasch abfiltrirte Lösung unter Zusatz von Salzsäure, oder fällt sie, wenn Alkalimetalle vorhanden sind, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium und untersucht mittelst des Spectroskops die so erhaltenen Chloride oder Kohlensäuresalze. Das Verfahren gründet sich darauf, dass Baryt (und Strontian) weit löslicher in Wasser sind, als Kalk es ist. In vielen Kalksteinen ist auf diese Weise Baryum (und Strontium) zu erkennen.

Das Atomgewicht des Baryums fand Pelouze[2]) zu 137·28, Struve[3]) zu 136·26, Andrews[4]) zu 137·58, Marignac[5]) nach neueren Versuchen aus der zur Zersetzung einer bekannten Gewichtsmenge von Chlorbaryum nöthigen Menge Silbers als Mittel aus sechs Versuchen zu 137·166, Dumas[6]) auf gleiche Weise als Mittel von 16 Versuchen zu 137·0 (O = 16).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **123**, 255. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 202. — [3]) Das. **80**, 203. — [4]) Das. **107**, 165. — [5]) Das. **113**, 20. — [6]) Ann. chim. phys. [3] **55**, 137.

Baryum und Sauerstoff.

Es sind die beiden Verbindungen Baryummonoxyd oder Baryt, BaO, und Baryumsuperoxyd, BaO_2, bekannt.

Baryummonoxyd.

Baryt, Baryterde.

Formel: BaO. — Moleculargewicht = 153.

Von dem Vorkommen des Baryts in der Natur ist schon oben die Rede gewesen; er findet sich am häufigsten in Verbindung mit Schwefelsäure als Schwerspath und in Verbindung mit Kohlensäure als Witherit. Sein grosses Vereinigungsstreben zu Säuren macht das Vorkommen in freiem Zustande in der Natur unmöglich. Von der Kalkerde wurde die Baryterde zuerst von Scheele und Gahn unterschieden. Sie fanden, dass sie den Hauptbestandtheil des Schwerspaths ausmacht, weshalb sie von Bergmann, der ihre Eigenthümlichkeit bestätigte, Schwererde (*Terra ponderosa*) genannt wurde. Kirwan gab ihr den Namen Baryt.

Zur Darstellung des Baryts benutzt man die Eigenschaft mancher Salze desselben, beim Erhitzen unter Zurückbleiben der Base zersetzt zu werden. Am leichtesten werden das Salpetersäure- und Jodsäuresalz, weniger leicht wird das Kohlensäuresalz zersetzt.

Zur Bereitung von Baryt aus dem Salpetersäuresalze erhitzt man das ausgetrocknete Salz in einem gut bedeckten Platintiegel oder Porzellantiegel, oder noch besser in einer Porzellanretorte, anfangs gelinde, dann bei sehr hoher Temperatur, so lange noch Gase entweichen. Das Salz schmilzt und zersetzt sich unter starkem Aufschäumen (weshalb geräumige Gefässe und Vorsicht erforderlich sind) zunächst in Sauerstoff und Salpetrigsäuresalz, dann wird auch letzteres Salz zersetzt und die Masse wieder fest. War nicht hinreichend stark erhitzt worden, so enthält der so dargestellte Baryt stets noch salpetrigsaures Baryum, welches man früher für Baryumsuperoxyd hielt. Wird zu lange erhitzt, so zieht das Präparat im Tiegel Kohlensäure an. G. Brügelmann[1]) gelang es, durch sehr starkes Glühen des salpetersauren Baryums im Porcellankolben den Baryt in Krystallen zu erhalten.

Da das jodsaure Baryum beim Glühen leichter zersetzt wird als das Salpetersäuresalz, und ohne Aufschäumen, so eignet sich dasselbe besser zur Darstellung des Baryts. Es entweichen Jod und Sauerstoff, die Zersetzung kann also nicht in Platin ausgeführt werden; nimmt man sie in einer Retorte vor, so kann man das Jod gewinnen (vergleiche jodsaures Baryum).

---

[1]) Ann. Phys. [2] 2, 466; 4, 277.

Erhitzt man kohlensaures Baryum im Platintiegel im Gebläsefeuer bis zum Schmelzen, so bleibt ebenfalls unter Entweichen der Kohlensäure Baryt zurück (Abich). Leichter erfolgt die Zersetzung des Kohlensäuresalzes, wenn man ihm 6 bis 10 Procent Kohlenpulver beimengt und das Gemenge entweder für sich oder, nachdem man es mit Hülfe von Theer u. dergl. zu Kugeln geformt hat, einer heftigen Hitze aussetzt. Sehr leicht soll ein Gemenge von kohlensaurem Baryum und 20 bis 30 Proc. Theerpech (eingedampftem Steinkohlentheer) oder Sägespähnen zersetzt werden. Der Zusatz von Kohle oder verkohlender Substanz fördert die Zersetzung des kohlensauren Baryums, weil die Kohlensäure durch den Kohlenstoff in Kohlenoxyd verwandelt wird, das von der Base nicht zurückgehalten werden kann. Soll Baryt für technische Zwecke, also fabrikmässig dargestellt werden, so ist dies Verfahren das allein brauchbare. Man nimmt dann das natürliche kohlensaure Baryum, den Witherit, da völlige Reinheit des Präparats nicht erfordert wird.

Der Baryt, die Baryterde, ist eine grauweisse, zerreibliche, vor dem Knallgasgebläse oder im heftigsten Ofenfeuer schmelzende Masse vom specifischen Gewichte 4·73 nach Karsten, 5·456 nach Filhol, welche begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, beim Besprengen mit Wasser sich stark erhitzt und unter bedeutender Volumenvergrösserung zu Pulver zerfällt (sich löscht), indem Barythydrat gebildet wird. Der krystallisirte Baryt bildet Würfel vom specifischen Gewichte 5·722 und ist widerstandsfähiger gegen chemische Agentien als der amorphe (Brügelmann). Der Baryt dient zur Bereitung des Hydrats (siehe dies), und wird zur Darstellung von Baryumsuperoxyd benutzt. Mit Alkohol und Methylalkohol gibt er krystallisirbare Verbindungen.

Baryumhydroxyd.

Barythydrat, Baryumhydrat.

Formel, $Ba(OH)_2$. — Moleculargewicht = 171. — In 100: BaO = 89·47, H_2O = 10·53. — Wie oben gesagt, verwandelt sich der Baryt beim Besprengen mit Wasser in pulveriges Hydrat, unter bedeutender Wärmeentwickelung und Volumenvergrösserung. Etwa überschüssiges Wasser kann durch Erhitzen bis zum mässigen Rothglühen ausgetrieben werden, da das Hydrat, $Ba(OH)_2$, bei dieser Temperatur das Hydratwasser nicht, das Krystallwasser dagegen schon bei 75^0 vollständig entlässt. Jenseits der Rothglühhitze schmilzt das Hydrat und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Das specifische Gewicht ist 4·495 nach Filhol. Es reagirt stark alkalisch, löst sich in Wasser und zwar in heissem weit leichter als in kaltem. Aus einer bei Siedhitze bereiteten, gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, krystallisirtes Hydrat, das der Formel $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ entspricht (Smith, Otto). Uebergiesst man Baryt mit mindestens 9 Mol. Wasser, so entsteht nach und nach eine körnige oder breiige Masse von diesem krystallisirten Hydrate. Nach anderen Chemikern, wie H. Rose, Noad, Philipp, Bertholet, André[1]), enthalten die Krystalle 9 Mol. Krystallwasser, Beckmann[2])

[1]) Compt. rend. 93, 58. — [2]) Habilitationsschrift, Leipzig 1882, 82.

hat aber neuerdings den Wassergehalt von 8 H_2O bestätigt. Die Krystalle sind vierseitige oder sechsseitige, mit Flächen zugespitzte Säulen vom specifischen Gewichte 1·656 bis 2·188 nach Filhol. Sie lösen sich in 3 Thln. kochendem Wasser und 20 Thln. Wasser von 15° C. und ziehen aus der Luft sehr begierig Kohlensäure an, wie es auch die Lösung thut. Von den 8 Mol. Krystallwasser entlassen die Krystalle im luftleeren Raume über Schwefelsäure 7 Mol., indem sie verwittern; das letzte Molecül entweicht erst bei Rothglühhitze, wonach dann das Hydroxyd $Ba(OH)_2$ zurückbleibt.

Die Lösung des Barythydrats wird gewöhnlich Barytwasser genannt, nach Bineau enthält sie, bei 18° C. gesättigt, 1 Thl. Baryt auf 29 Thle. Wasser. Nach Rosenstiehl und Rühlmann[1]) lösen 100 Thle. Wasser bei

0° . . .	1·5 Thle. BaO	45° . . .	9·12 Thle. BaO
5 . . .	1·75 „ „	50 . . .	11·75 „ „
10 . . .	2·22 „ „	55 . . .	14·71 „ „
15 . . .	2·89 „ „	60 . . .	18·76 „ „
20 . . .	3·48 „ „	65 . . .	24·67 „ „
25 . . .	4·19 „ „	70 . . .	31·9 „ „
30 . . .	5·0 „ „	75 . . .	56·85 „ „
35 . . .	6·17 „ „	80 . . .	90·77 „ „
40 . . .	7·36 „ „		

In einer Kochsalz- oder Salpeterlösung ist das Baryumhydroxyd leichter löslich als in Wasser. Die wässerige Lösung wirkt ätzend, indess bei Weitem nicht so stark als Kalilauge oder Natronlauge. Von Weingeist wird sie nicht gefällt.

Wenn man behufs der Darstellung von krystallisirtem Hydrat oder einer Barytlösung, Baryt durch Zersetzung von salpetersaurem Baryum bei Glühhitze bereiten will (siehe Baryt), so kann man zweckmässig diesem Salze das gleiche oder doppelte Gewicht gepulverten Schwerspaths beimengen. Es wird dann das lästige Schäumen bei der Zersetzung verhütet (Mohr). Beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt der Schwerspath zurück.

Artus empfiehlt, für unseren Zweck die Zersetzung des Salpetersäuresalzes durch Zusatz von Eisen zu befördern. Es wird ein inniges Gemenge aus 8 Thln. salpetersaurem Baryum und 3 Thln. Eisenfeilspähnen löffelweise in einen rothglühenden irdenen Tiegel eingetragen, die Masse, nachdem sie zu schäumen aufgehört, teigig und endlich bröcklich geworden ist, mit einem eisernen Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten zerstossen und hierauf, sowie der Tiegel selbst, mit Wasser ausgekocht. Man erhält gegen 5 Thle. Krystalle. Die Mutterlauge kann als Barytwasser benutzt oder in einer Retorte eingekocht werden.

Auch auf nassem Wege lässt sich aus salpetersaurem Baryum sowie aus Chlorbaryum krystallisirtes Barythydrat erhalten, nämlich durch Zersetzung einer Lösung der Salze mittelst Alkalilauge. Mohr[2]) empfiehlt dazu folgenden Weg. Man erhitzt reine Aetznatronlauge von ungefähr 1·10 bis 1·15 specifischem Gewicht, in welcher man durch Titriren den Ge-

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1870 314. — [2]) Arch. f. Pharm. [2] 88, 38; Chem. Centralbl. 1856, 834.

halt an Alkali genau bestimmt hat, zum Sieden und trägt in dieselbe eine dem Gehalte der Lauge an Natron äquivalente Menge gepulverten salpetersauren Baryums ein, lässt einige Zeit sieden, verdünnt, wenn keine vollständige Lösung erfolgt sein sollte, mit etwas Wasser und filtrirt die siedendheisse Flüssigkeit möglichst rasch durch ein faltiges Filter. Lässt man das Filtrat in einem verschlossenen Gefässe langsam erkalten, so scheidet sich das krystallisirte Barythydrat in grossen Krystallen in reichlicher Menge aus. Man bringt es auf einen mit einem Baumwollenpfropfen verstopften Trichter und lässt die Mutterlauge abtropfen oder befreit die Krystalle von dieser mit Hülfe einer Centrifugalmaschine. Die Krystalle können, wenn man sie vollkommen frei von salpetersaurem Natrium haben muss, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden. Die von den Krystallen abfliessende Mutterlauge ist als gesättigtes Barytwasser zu Zwecken anwendbar, wo der Gehalt an salpetersaurem Natrium nicht stört, z. B. zu Kohlensäurebestimmungen. Auf gleiche Weise wird mit Chlorbaryum operirt.

Aus dem natürlichen schwefelsauren Baryum, dem Schwerspathe, kann das krystallisirte Barythydrat auf folgende Weise bereitet werden. Man glüht den fein gepulverten (auch wohl geschlämmten) Schwerspath mit Kohle, wie es später bei Schwefelbaryum angegeben ist, kocht die geglühte schwarze Masse mit Wasser aus, um das entstandene Schwefelbaryum zu lösen, filtrirt heiss, und setzt zu dem kochenden Filtrate — das nicht eine einfache Lösung von Schwefelbaryum ist, aber für den vorliegenden Fall als solche gelten kann — Kupferoxyd (pulverisirte Kupferasche, Kupferhammerschlag) so lange hinzu, bis ein Tropfen der abfiltrirten Flüssigkeit Bleisalze nicht mehr schwarz, sondern weiss fällt, ein Zeichen, dass sich das Schwefelbaryum mit dem Kupferoxyde vollständig zu Schwefelkupfer und Baryumoxyd umgesetzt hat, und filtrirt dann sogleich in ein zu verschliessendes Gefäss, worauf sich dann beim Erkalten, wenn zum Auskochen nicht zu viel Wasser angewandt wurde, Krystalle von Barythydrat ausscheiden (Vogel).

Alex. Müller[1]), Stahlschmidt[2]), Nickles[3]) haben zur Zersetzung des Schwefelbaryums das reine käufliche Zinkoxyd statt des Kupferoxyds empfohlen. Das Zinkoxyd, früher schon von Kuczinski für diesen Zweck vorgeschlagen, hat den Vorzug grösserer Wohlfeilheit, aber man muss sich hüten, einen Ueberschuss davon zuzusetzen, weil dieser sich in der Lösung des Barythydrats auflösen würde. Man hält deshalb entweder einen kleinen Theil der Schwefelbaryumlösung zurück, um mit dessen Hülfe das etwa in Lösung gegangene Zink ausfällen zu können, oder man zersetzt die letzten Reste der Schwefelverbindung durch Kupferoxyd oder Kupfervitriol. Auch durch Glühen von Witherit in einem Strome von Wasserdampf erhält man Aetzbaryt. Lenoir glüht ein Gemisch von Schwerspathpulver und 20 bis 25 Proc. Asphaltpech auf der Sohle eines Flammofens, führt das erhaltene Schwefelbaryum durch Ueberleiten von feuchter Kohlensäure in kohlensaures Baryum über und dies schliesslich durch Glühen im Wasserdampfstrome in Aetzbaryt. Daudenart und Verbert[4]) in Brüssel stellen das kohlensaure Baryum

[1]) J. f. prakt. Chem. **82**, 52. — [2]) Dingl. pol. J. **182**, 30. — [3]) Wagn. Jahresber. 1869, 274. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 742; vergl. auch Rivière, Dingl. pol. J. **183**, 291; Cobley und Poyntner, das. S. 1028.

dar, indem sie eine Chlorbaryumlösung (die als Nebenproduct in der Wollwäscherei gewonnen wird) mit Magnesiahydrat versetzen und dann Kohlensäure bis zur völligen Fällung des Baryts einleiten. Das kohlensaure Baryum wird durch Glühen mit Kohle (S. 652) in Aetzbaryt übergeführt.

In den Laboratorien wird die Lösung des Barythydrats, das Barytwasser, hauptsächlich zur Abscheidung der Magnesia bei der analytischen Bestimmung der Alkalien und zur Absorption der Kohlensäure benutzt. Von Dubrunfaut ist das Hydrat zur Abscheidung des krystallisirten Zuckers aus dem unkrystallisirbaren Syrup, der Melasse, empfohlen worden. Der krystallisirbare Zucker bildet nämlich mit Baryt eine bei Siedhitze unlösliche Verbindung, welche in Wasser gerührt, durch Kohlensäure zersetzt werden kann, um den Zucker daraus zu erhalten. Die giftigen Eigenschaften der Baryumsalze machen diese Methode jedoch für die Praxis unanwendbar. Auch zur Darstellung von reinem Aetzkali und Aetznatron aus Kalium- und Natriumsulfat wird es angewandt, sowie zur Abscheidung reiner Essigsäure aus Holzessig.

Der Baryt ist eine starke Base, neutralisirt die sauren Eigenschaften der Säuren vollständig. Die Baryumsalze, von denen die löslichen meistens mittelst kohlensauren Baryums oder Schwefelbaryums dargestellt werden, die unlöslichen durch Wechselzersetzung, gleichen im Allgemeinen den Strontiumsalzen, mit denen sie isomorph sind. Chlorbaryum, essigsaures Baryum sind sehr löslich; salpetersaures Baryum ist weniger löslich; schwefelsaures, chromsaures, neutrales kohlensaures und neutrales phosphorsaures Baryum sind unlöslich. Alle Baryumsalze, welche von Wasser oder von verdünnter Säure, also auch von den Säuren des Magensaftes gelöst werden, wirken giftig.

Die löslichen Salze sind durch das folgende Verhalten zu erkennen und von den ähnlichen Strontiumsalzen zu unterscheiden.

Schwefelsäure bringt selbst in den verdünntesten Lösungen derselben sofort einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum hervor, der in Säuren so gut wie unlöslich ist. (In Lösungen von Strontiumsalzen von gleicher Verdünnung entsteht erst allmälig ein Niederschlag oder keiner.)

Kieselflusssäure erzeugt in den concentrirten Lösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum. In verdünnten Lösungen entsteht er erst nach einiger Zeit. (Strontiumsalze werden nicht gefällt.)

Dichromsaures Kalium bewirkt einen rothgelben Niederschlag von dichromsaurem Baryum (Strontiumsalze werden nicht gefällt).

Eine Lösung von schwefelsaurem Strontium wird durch einige Tropfen einer Baryumsalzlösung getrübt (Strontiumsalze können natürlich keine Trübung bewirken).

Kohlensaure Alkalien fällen aus den Lösungen kohlensaures Baryum, phosphorsaure Alkalien aus neutralen Lösungen phosphorsaures Baryum. Natronlauge scheidet nur aus ganz concentrirten Lösungen Barythydrat ab; Ammoniakflüssigkeit fällt die Lösungen nicht. Nach Zusatz von Blutlaugensalz zu einer mässig verdünnten Lösung entstehen in einiger Zeit Krystalle von Ferrocyankaliumbaryum; aus concentrirten Lösungen fällt die Verbindung sogleich körnig-krystallinisch nieder.

Aus fast allen in Wasser unlöslichen Baryumsalzen, die nicht unmittelbar von verdünnter Salzsäure gelöst werden, kann man eine Chlorbaryumlösung für die vorstehenden Prüfungen erhalten, indem man dieselben mit kohlensaurem Natrium schmilzt, die Schmelze mit kochendem Wasser auszieht und das zurückbleibende kohlensaure Baryum in Salzsäure löst. Auf diese Weise lässt sich namentlich auch das schwefelsaure Baryum aufschliessen, und durch Schwefelsäure kann der Baryt von allen anderen Basen, Strontian ausgenommen, getrennt werden. Vorhergehende Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff wird vorausgesetzt.

Chlorbaryum krystallisirt in tafelförmigen Krystallen und ist in Alkohol unlöslich (Chlorstrontium krystallisirt in Prismen und ist löslich in Alkohol).

Die Baryumsalze färben am Platindrahte die Löthrohrflamme oder Gebläseflamme gelblich grün; Barythydrat hingegen färbt sie gelblich.

Baryumsuperoxyd.

Formel: BaO_2. — Moleculargewicht = 169. — Leitet man über schwach glühenden wasserfreien Baryt, der sich in einer Röhre von Porzellan oder schwer schmelzbarem Glase befindet, Sauerstoffgas, welches durch Kalihydrat von Kohlensäure und Wasserdampf befreit ist, so verwandelt sich das Baryumoxyd unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in Superoxyd (Gay-Lussac und Thénard, Rammelsberg). Ebenso wie reiner Sauerstoff wirkt auch atmosphärische Luft (Boussingault), und zwar wirken die Gase viel leichter ein, wenn sie noch ein wenig Feuchtigkeit enthalten, als wenn sie ganz ausgetrocknet waren [1]). Leitet man über Barythydrat, das in einer Röhre zum Glühen erhitzt ist, atmosphärische Luft, so entsteht ebenfalls Superoxyd, natürlich unter Deplacirung von Wasser. Wegen der Schmelzbarkeit des Hydrats eignet sich aber dieser Weg zur Darstellung von Superoxyd nicht; will man das Hydrat möglichst vollständig in Superoxyd umwandeln, so muss man es mit Kalk oder Magnesia vermengen; die Masse bleibt dann porös (Boussingault [2])).

Die Oxydation des Baryts zu Superoxyd kann, nach Liebig und Wöhler [3]), auch durch chlorsaures Kalium bewerkstelligt werden. Man trägt in einen zu schwachem Rothglühen erhitzten Tiegel nach und nach ein Gemenge von einem Theile Baryt und vier Theilen chlorsaurem Kalium ein; die Reaction verläuft unter Feuererscheinung. Zieht man die geschmolzene und gepulverte Masse mit Wasser aus, so geht Chlorkalium in Lösung, während in dem unlöslichen Rückstande grosse Mengen von Baryumsuperoxyd und zwar als Hydrat — siehe unten — enthalten sind. Brodie vermochte auf diese Weise Baryt nur zur Hälfte in Superoxyd zu verwandeln.

---

[1]) Vielleicht liegt es an diesen oder ähnlichen Umständen, dass Brodie (J. pr. Chem. 52, 480; 53, 313) auch bei fortgesetztem Ueberleiten von Sauerstoff über Baryt stets ein Product erhielt, welches weniger Sauerstoff enthielt als dem Superoxyd entspricht (6 Thle. Sauerstoff auf 100 Thle. Baryt statt 10·46 Thle. Sauerstoff). — [2]) Ann. chim. phys. [3] 35, 5. — [3]) Pogg. Ann. 26, 172.

Um ganz reines Superoxyd zu erhalten, führt man die käufliche Verbindung [1]) in Wasserstoffsuperoxyd über und fällt aus diesem durch Barytwasser wieder das Hydrat des Baryumsuperoxyds. Es wird dazu in folgender Weise verfahren: Man rührt das Rohproduct in fein gepulvertem Zustande in einem Mörser mit Wasser an, um es vollständig in Hydrat überzuführen, und gibt nach und nach den entstandenen Brei zu sehr verdünnter Salzsäure, indem man Sorge trägt, die Flüssigkeit fortwährend sauer zu halten. Die entstandene Lösung, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, wird filtrirt und durch schwaches Barytwasser schwach alkalisch gemacht. Hierdurch werden eventuell Thonerde und Eisenoxyd ausgefällt; fügt man dann zu dem Filtrate einen Ueberschuss von Barytwasser, so scheidet sich Baryumsuperoxydhydrat, $BaO_2 + 8$ aq., in glänzenden Tafeln aus, die, in Wasser unlöslich, leicht durch Decantiren gereinigt werden können (Brodie, J. Thomsen [2]). Ertheilt eine Probe des angesäuerten Filtrats, mit einer verdünnten Auflösung von saurem chromsaurem Kalium versetzt und mit Aether geschüttelt, diesem keine blaue Färbung (Wasserstoffsuperoxyd), so ist die ganze Menge des Superoxyds ausgeschieden. Trocknet man das gehörig ausgewaschene, durch Pressen zwischen Fliesspapier gepresste Hydrat unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure, so verliert es sein Wasser und es bleibt reines Superoxyd zurück.

So dargestellt bildet das Baryumsuperoxyd ein weisses, der Magnesia ähnliches Pulver, welches, ohne Zersetzung zu erleiden, bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden kann. In heller Rothgluth schmilzt es völlig, entlässt die Hälfte seines Sauerstoffs und hinterlässt Baryt, der bei gemässigterer Temperatur wieder Sauerstoff aufnimmt, unter Bildung von Superoxyd. Der Baryt bietet also ein Mittel dar, um den Sauerstoff beliebig zu fixiren und abzuscheiden; er gleicht in diesem Punkte dem Manganoxydul, welches bei einer gewissen Temperatur Sauerstoff aufnimmt, bei höherer denselben wieder entlässt. Boussingault empfiehlt deshalb den Baryt zur fabrikmässigen Darstellung von Sauerstoff.

In Wasserstoffgas erhitzt, verbrennt es dies, es entsteht Barythydrat; auf ähnliche Weise verbrennend wirkt es auf Kohlenoxydgas und Schwefligsäuregas, es werden kohlensaures und schwefelsaures Baryum gebildet. Die Verbrennungen erfolgen unter glänzender Feuererscheinung (Wöhler [3]).

Beim Uebergiessen mit kaltem Wasser bildet das Baryumsuperoxyd, wie schon erwähnt, ein Hydrat, welches nach der Formel $BaO_2 + 8$ aq. zusammengesetzt ist. Dasselbe wird auch erhalten und zwar in perlglänzenden Schuppen oder Säulen und Tafeln des hexagonalen Systems, wenn man Wasserstoffsuperoxyd mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Dieses Hydrat enthält nach Berthelot [4]) 10 Mol. H_2O, verliert aber ausserordentlich leicht etwas desselben, so dass das oben angegebene Hydrat mit 8 Mol. H_2O, oder das früher von ihm angenommene mit 7 Mol. H_2O [5]) nach Berthelot nur Verwitterungsproducte sind. Bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd entsteht, nach Schöne [6]), zunächst

---

[1]) Dieselbe hat nach Berthelot nahezu die Zusammensetzung $Ba_2O_3 = BaO_2, BaO$ (Ann. chim. phys. [5] **6**, 207). — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 73. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **78**, 125. — [4]) Ann. chim. phys. [5] **21**, 157. — [5]) Ann. chim. phys. [5] **6**, 207; vergl. 1. Abth. d. Buches, S. 243, Anm. 1. — [6]) Ann. Chem. **192**, 257.

die Verbindung BaO_2, H_2O_2, die sich auch auf Zusatz von Ammoniak zu einer wasserstoffsuperoxydhaltigen Baryumsalzlösung abscheidet und mikroskopische monokline Krystalle bildet, die aber sehr unbeständig sind. Durch kochendes Wasser wird das Baryumsuperoxydhydrat zerlegt, es entweicht Sauerstoff und es entsteht Baryumhydroxyd.

Baryumsalze.

Chlorbaryum. *Baryum chloratum*, *Chloretum Barii*; auch wohl *Baryta muriatica*; älterer Name: *Terra ponderosa salita*. — Wasserfrei: $BaCl_2$. Moleculargewicht = 208. In 100: Ba = 65·86, Cl = 34·14. — Krystallisirt: $BaCl_2 + 2aq$. Moleculargewicht = 244. In 100: Ba = 56·15, Cl = 29·09, Wasser = 14·76.

Erhitzt man Baryt in einer Kugelröhre in einem Strome Chlorgas an einer Stelle bis fast zum Glühen, so verbreitet sich von hier aus die Zersetzung, es entsteht unter lebhafter Feuererscheinung Chlorbaryum (Weber[1]).

Da das natürliche kohlensaure Baryum, der Witherit, jetzt in den Handel kommt, so lässt sich aus diesem, wo er billig zu haben ist, das Chlorbaryum auf die einfachste Weise und mit Vortheil darstellen. Man trägt das gepulverte Mineral nach und nach in erwärmte Salzsäure ein, bis zu deren Neutralisation oder setzt dem in Wasser gerührten Pulver nach und nach Salzsäure zu. Kuhlmann benutzt das Mineral, um die bei der Bereitung von Sulfat für den Sodaprocess auftretende Salzsäure vollständig zu verdichten (S. 386). Die entstandene Lösung wird bei Luftzutritt, unter häufigem Umrühren, mit einem Ueberschusse des gepulverten Minerals digerirt, um sie eisenfrei zu machen. Kohlensaures Baryum fällt nämlich aus Eisenchloridlösung Eisenoxydhydrat. Sollte Eisenchlorür in der Flüssigkeit vorhanden sein, so verwandelt man dies zuvor in Chlorid durch Einleiten von Chlorgas oder Zugeben von Chlorwasser. Auch durch Barytwasser oder Ammoniakflüssigkeit kann das Eisen entfernt werden; ein Ueberschuss von Baryt ist durch Kohlensäure zu beseitigen (Gibbs). Die eisenfreie Lösung wird zur Krystallisation verdampft. In der Mutterlauge bleiben die leicht löslichen Chloride von Strontium und Calcium; sie liefert, eingedampft, noch Krystalle von Chlorbaryum, welche mit den Krystallen von der ersten Krystallisation durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Steht Witherit nicht zu Gebote, so bereitet man das Salz in der Regel aus dem S. 682 erwähnten rohen Schwefelbaryum. Man trägt das rohe pulverige Schwefelbaryum in 3 bis 4 Thle. kochendes Wasser ein, setzt Salzsäure (gewöhnliche käufliche) hinzu bis zur neutralen oder schwach sauren Reaction, gibt dann ein wenig zurückbehaltenes Schwefelbaryum in die Flüssigkeit, bis sie etwas alkalisch reagirt, also Curcumapapier schwach bräunt, dampft hierauf ohne Weiteres zur Trockne, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus und verdampft die Lösung zum Krystallisationspunkte, nachdem man sie, wenn sie concentrirt geworden, nochmals filtrirt hat.

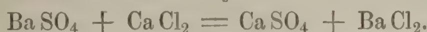
---

[1]) Pogg. Ann. **112**, 619.

Der Process ist leicht verständlich. Die Salzsäure zersetzt das Schwefelbaryum unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, weshalb die Operation im Freien vorgenommen werden muss ($BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$). Der Zusatz einer kleinen Menge von Schwefelbaryum bis zur schwach alkalischen Reaction bezweckt, Eisensalz, Mangansalz und Thonerdesalz, welche gleichzeitig entstanden sind, zu zerlegen. Es scheiden sich Schwefeleisen, Schwefelmangan und Thonerdehydrat aus. Man kann das Eingehen dieser Salze in die Flüssigkeit auch durch unvollständige Neutralisation verhüten, aber der Unsichere lässt dann leicht mehr Schwefelbaryum unzersetzt als erforderlich. Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit, welche nicht filtrirt zu werden braucht, zersetzt sich der geringe Ueberschuss von Schwefelbaryum, so dass Wasser dann aus dem Rückstande nur Chlorbaryum auflöst. Auch hier fehlen in der Mutterlauge von der Krystallisation niemals Chlorstrontium und Chlorcalcium, da der Schwerspath stets etwas von dem isomorphen schwefelsauren Strontium und schwefelsauren Calcium enthält.

Da die angegebenen Wege zur Bereitung des Salzes nichts zu wünschen übrig lassen, so werden andere Wege wohl nur selten eingeschlagen werden.

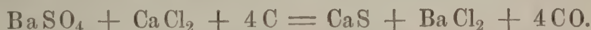
Man kann 2 Thle. fein gepulverten Schwerspath und 1 Thl. wasserfreies Chlorcalcium schmelzen, die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser übergiessen, einmal aufkochen und filtriren, wo beim Erkalten Chlorbaryum anschiesst. Der Rückstand ist schwefelsaures Calcium. Schwefelsaures Baryum und Chlorcalcium setzen sich nämlich um zu schwefelsaurem Calcium und Chlorbaryum:



$$BaSO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + BaCl_2.$$

Lässt man die geschmolzene Masse zu lange mit Wasser in Berührung, so bilden sich wieder schwefelsaures Baryum und Chlorcalcium.

Duflos setzt dem Gemenge aus 2 Schwerspath und 1 Chlorcalcium $\frac{1}{2}$ Kohlenpulver zu, glüht es im Tiegel, so lange sich noch Flämmchen von brennendem Kohlenoxydgas zeigen, zerkleinert die Masse nach dem Erkalten, zieht sie mit Wasser aus, filtrirt und verdampft den Auszug zur Krystallisation. Der Rückstand ist Schwefelcalcium. Der Vorgang wird auf folgende Weise anschaulich:



$$BaSO_4 + CaCl_2 + 4C = CaS + BaCl_2 + 4CO.$$

Da ein Theil des Schwefelcalciums von Wasser zersetzt wird, indem Calciumsulfhydrat in Lösung geht, setzt Godin [1]) der Masse noch Aetzkalk zu, so dass unlösliches Calciumoxysulfid entsteht. Nach Wagner [2]) ist dieser Zusatz überflüssig und statt des Chlorcalciums die Anwendung von Stassfurter Tachhydrit, $CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$ vortheilhaft.

Anstatt der Kohle kann man auch 2 Thle. Eisenfeile nehmen, es entsteht dann zugleich Schwefeleisen.

Ein eigenthümliches Verfahren zur Darstellung des Salzes wird von Kuhlmann [3]) in seiner Fabrik in Lille angewandt. Es gründet sich darauf, dass ein Gemenge von schwefelsaurem Baryum Kohle und Manganchlorür, beim Glühen Kohlenoxyd, Schwefelmangan und Chlorbaryum liefert:



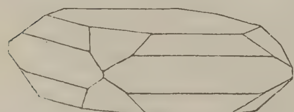
$$BaSO_4 + MnCl_2 + 4C = MnS + BaCl_2 + 4CO.$$

[1]) Dingl. pol. J. **171**, 316. — [2]) Wagn. Jahresber. 1866, 252. — [3]) Compt. rend. **47**, 403, 464, 674. Auch Siegl, Polyt. Journ. **150**, 57, 109, 415.

Bekanntlich resultirt bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure eine Lösung, welche wesentlich Manganchlorür enthält. Mit Hülfe dieser Flüssigkeit führt nun Kuhlmann auf angegebene Weise das schwefelsaure Baryum in Chlorbaryum über. Dazu dient ein Flammenofen von der Construction eines Sodaofens, oder noch besser ein Ofen, wie er zur Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure benutzt wird, dessen Sohle durch eine niedrige Brücke in zwei Abtheilungen getheilt ist. In die hintere Abtheilung des geheizten Ofens kommt das innige Gemenge von gepulvertem Schwerspath und Steinkohle und auf dieses lässt man die Manganchlorürlösung laufen, deren Säureüberschuss vorher durch Kreide oder Witherit abgestumpft ist. Sobald durch Einwirkung der Hitze bei fleissigem Umrühren das Gemenge einen festen Teig bildet, harkt man es mittelst eiserner Krücken auf die vordere Abtheilung des Ofens. Hier erhält man es eine Stunde bei Rothgluth; es entweicht unter Aufblähen Kohlenoxydgas in reichlicher Menge und das Schwefelsäure-Salz geht in Chlorid über. Dann zieht man die halbflüssige Masse aus dem Ofen. Sie enthält, neben unzersetztem schwefelsaurem Baryum, Chlorbaryum, Schwefelmangan und Schwefeleisen (von dem Eisenchloride der Manganlösung herrührend) und etwas unterschwefligsaures Baryum. Letzteres geht beim Liegen der Schmelze an der Luft in einigen Tagen in schwefelsaures Baryum über, wonach man das Chlorbaryum durch Wasser auszieht, auf die Weise, wie das kohlensaure Natrium aus der rohen Soda. Falls die resultirende Lösung durch einen Gehalt an Schwefelbaryum gelb gefärbt erscheint, entfernt man dieses durch Zusatz von neutraler Manganchlorürlösung; umgekehrt, falls ein Ueberschuss von diesem in der Flüssigkeit sich befindet, wird er durch eine Lösung von Schwefelbaryum beseitigt.

Das Chlorbaryum krystallisirt in farblosen, flachen, vierseitigen Tafeln des rhombischen Systems, Fig. 144, welche an den Ecken schräg abgestumpft sind, den Schwerspathkrystallen gleichen und nach Filhol das specifische Gewicht 2,66, nach Joule und Playfair 3,05 besitzen. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken unangenehm bitter, scharf salzig, wirken ekelerregend und giftig. Sie enthalten 2 Mol. Wasser (14·76 Proc.), die sie beim Erhitzen bis 100° C. (im Luftstrome schon bis 75°) verlieren, aber beim Liegen an der Luft wieder anziehen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° C. 43·5 Thle., bei 105° C., dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 78 Thle. des Salzes auf. Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 32·62 Thle. wasserfreies Salz und für jeden Grad darüber 0·2711 Theile mehr. Nach Mulder lösen mit Berücksichtigung der Versuche von Gay-Lussac, Gerlach, Karsten, Kopp und nach eigenen Versuchen 100 Thle. Wasser bei

Fig. 144.



5°	32·2 Thle.	50°	43·6 Thle.
10	33·3 „	60	46·4 „
15	34·5 „	70	49·4 „
20	35·7 „	80	52·4 „
30	38·2 „	90	55·6 „
40	40·8 „	100	58·8 „

wasserfreies Chlorbaryum. Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Gerlach bei 15° und einem Gehalte von

1 Proc. $BaCl_2$ . .	1·0092	15 Proc. $BaCl_2$ . .	1·1485
5 „ „ . .	1·0458	20 „ „ . .	1·2061
10 „ „ . .	1·0951	25 „ „ . .	1·2702.

In wasserfreiem Alkohol ist es wenig löslich; nach Fresenius bedarf es bei 15° C. 7500 Thle. Alkohol von 99·3 Proc., bei Siedhitze 4800 Thle. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich.

Das wasserfreie Chlorbaryum ist eine weisse Masse, die in starker Rothgluth schmilzt und beim Erkalten durchscheinend bleibt. Das specifische Gewicht ist nach Quincke bei 0° 3·851, nach Favre und Valson bei 17° 3·844.

Die Reinheit des Salzes gibt sich an dem folgenden Verhalten zu erkennen. Die verdünnte Lösung desselben darf nicht durch Blutlaugensalz und Schwefelammonium gefärbt werden (Eisen, Kupfer; enthält das Blutlaugensalz schwefelsaures Kalium, was häufig der Fall ist, so fällt schwefelsaures Baryum nieder, und in concentrirten Lösungen von Chlorbaryum entsteht durch Blutlaugensalz ein Niederschlag von Ferrocyankaliumbaryum, was zu beachten). — Wird die Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt, so muss die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale vollständig verdampfen (Alkalisalz, Kalksalz). Das schwefelsaure Calcium in dem eventuell bleibenden Rückstande gibt sich durch die geringe Löslichkeit in Wasser zu erkennen, sicherer dadurch, dass die ammoniakalisch gemachte Lösung desselben durch oxalsaures Ammonium gefällt wird. Hinterlässt die vom oxalsauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen eine Salzmasse, die beim Glühen nicht vollständig verschwindet, so ist Alkalisalz vorhanden. Weingeist, mit dem Salze digerirt, darf nicht mit rother Flamme verbrennen (Chlorstrontium). Eisenhaltiges Salz wird übrigens nicht farblos, sondern gelblich sein; Chlorcalcium enthaltendes Salz ist feucht.

Die Reinigung eines unreinen Salzes ist im Allgemeinen leicht durch Umkrystallisiren zu bewerkstelligen, nachdem man aus der Lösung desselben das Eisen auf oben angegebene Weise durch kohlensaures Baryum u. s. w. entfernt hat. Auch Schwefelbaryum kann zur Entfernung des Eisens (eventuell Kupfers, Mangans) dienen. Chlorstrontium und Chlorcalcium bleiben in der Mutterlauge, lassen sich auch durch Auswaschen des gepulverten Salzes mit Weingeist beseitigen.

Das Chlorbaryum ist eines der gebräuchlichsten Reagentien (auf Schwefelsäure). Es wird vielfach benutzt, um die Bildung von Kesselstein aus hartem, gypshaltigem Wasser zu verhindern (siehe Wasser); es zersetzt den Gyps. Es dient ferner in bedeutender Menge zur Bereitung von Permanentweiss (schwefelsaures Baryum, siehe dieses), und ist als Antisepticum empfohlen worden.

Nach Beckmann[1]) erhält man durch Einwirkung von Barythydrat und wenig Wasser auf Chlorbaryum ein basisches Salz, welches neben überschüssigem Barythydrat oder Chlorbaryum die Verbindung $BaO, BaCl_2 + 5H_2O$ oder $Ba^{Cl}_{OH} + 2H_2O$ enthält.

[1]) Habilitationsschrift, Leipzig 1882, 71; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 2154.

Brombaryum: $BaBr_2$; krystallisirt: $BaBr_2 + 2H_2O$. — Das Salz wird am leichtesten vollkommen rein erhalten durch Neutralisiren von Bromwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryum. Anstatt des kohlensauren Baryums können Barythydrat oder Schwefelbaryum genommen werden. — Uebergiesst man Brom mit Wasser und fügt man nach und nach Schwefelbaryum zu, so entsteht es ebenfalls: $BaS + Br_2 = BaBr_2 + S$. Man kann auch eine Lösung von Eisenbromidbromür darstellen und diese durch Barythydrat zersetzen (S. 92). — Trägt man Brom in eine Lösung von Barythydrat, so werden Brombaryum und bromsaures Baryum gebildet; das letztere, unlöslich, scheidet sich aus und wird durch Glühen ebenfalls zu Brombaryum. — Für die Bereitung des Salzes mittelst Schwefelbaryum oder Barythydrat ist zu beachten, dass ersteres stets Schwefelstrontium und Schwefelcalcium enthält und letzteres nur dann frei ist von diesen, wenn es krystallisirtes Hydrat ist.

Aus der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösung krystallisirt das Salz mit 2 Mol. Wasser, von denen das erste beim Erhitzen im Luftstrome auf 75°, das zweite bei 100° abgegeben wird. Nach Rammelsberg sind die Krystalle luftbeständige Tafeln des rhombischen Systems, aber von eigenthümlicher Ausbildung, wodurch ein monokliner Habitus bedingt wird. v. Hauer und Werther betrachteten sie auch als monoklin. Das specifische Gewicht der Krystalle ist 3·69, das des wasserfreien Salzes 4·23 (H. Schiff). 100 Thle. Wasser lösen bei

0°	. . .	98 Thle. $BaBr_2$
20	. . .	104 „ „
40	. . .	114 „ „
60	. . .	123 „ „
80	. . .	135 „ „
100	. . .	149 „ „

Das specifische Gewicht der Lösung ist bei 19·5° und einem Gehalte von

5 Proc.	. . 1·045	35 Proc.	. . 1·405
10 „	. . 1·092	40 „	. . 1·485
15 „	. . 1·114	45 „	. . 1·580
20 „	. . 1·201	50 „	. . 1·685
25 „	. . 1·262	55 „	. . 1·800.
30 „	. . 1·329		

Es ist auch in Alkohol leicht löslich, wodurch es sich vom Chlorbaryum unterscheidet (Hünefed). Ein basisches Salz, $Ba{Br \atop OH} + 2H_2O$, wird, wie die entsprechende Chlorverbindung, gemengt mit Barythydrat, erhalten.

Jodbaryum, BaJ_2. — Wie das Brombaryum darzustellen. Die Lösung muss schnell in einem Kolben eingekocht oder im Vacuum verdampft werden, da sie durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Das Salz krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, $BaJ_2 + 2H_2O$, zerfliesst an der Luft und gibt beim Erhitzen wasserfreies Salz, dessen specifisches Gewicht 4·917 (Filhol) ist. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Kremers und Gerlach bei 19·5° und einem Gehalte an wasserfreiem Salze von:

5 Proc.	. .	1·045	35 Proc.	. .	1·412
10 „	. .	1·091	40 „	. .	1·495
15 „	. .	1·143	45 „	. .	1·596
20 „	. .	1·201	50 „	. .	1·704
25 „	. .	1·265	55 „	. .	1·825
30 „	. .	1·333	60 „	. .	1·970.

Croft [1]) beschrieb früher Krystalle von der Zusammensetzung $BaJ_2 + 7 H_2O$, Werther [2]) vermochte dieselben aber nicht zu erhalten. J. Thomsen [3]) erhielt dagegen nur diese Krystalle (durch Abdampfen einer Lösung von Baryumcarbonat in farbloser Jodwasserstoffsäure), und nicht die von Werther beschriebenen mit 2 Mol. H_2O. Von dem Krystallwasser wird 1 Mol. bei 100⁰, die folgenden 5 bei 125⁰, das letzte erst bei 150⁰ abgegeben. Beckmann beschreibt auch ein basisches Jodbaryum, $Ba{J \atop OH} + 9 H_2O$, das entsprechend der Chlor- und Bromverbindung dargestellt wird.

Fluorbaryum, $BaFl_2$. — Frisch gefälltes kohlensaures Baryum verwandelt sich beim Digeriren mit überschüssiger Flusssäure in Fluorbaryum. Auch durch Neutralisiren von Barytwasser mit Flusssäure oder durch Vermischen der Lösungen von Fluornatrium mit salpetersaurem Baryum kann man das Salz darstellen. Es bildet ein weisses, körniges Pulver, ist in Wasser nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Salpetersäure, Salzsäure und Flusssäure. Nach Scheerer und Drechsel krystallisirt es beim Verdampfen der wässerigen Lösung mit Würfelflächen. Das specifische Gewicht ist nach Bödeker 4·58. Beim Glühen wird es nicht zersetzt (Berzelius). Vermischt man Lösungen von Fluorbaryum und Chlorbaryum, so scheidet sich ein Doppelsalz, $Ba{Cl \atop Fl}$, in körnigen Krystallen aus, das durch anhaltende Behandlung mit Wasser theilweise zersetzt wird (Berzelius). Dasselbe Salz wird nach F. Röder [4]) durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Fluornatrium mit 3 bis 6 Thln. Chlorbaryum (mit oder ohne Kochsalz) und Behandeln der weissen, durchscheinenden Schmelze mit Wasser in durcheinander gewachsenen, grossen, sehr dünnen Blättern erhalten.

Unterchlorigsaures Baryum. — Das Salz ist in reinem Zustande unbekannt. Es entsteht neben Chlorbaryum, wenn Chlorgas in Barytwasser geleitet wird. Beim Behandeln von Barythydrat mit trocknem Chlor entstand nach Göpner [5]) neben Wasser und Chlorbaryumkrystallen eine Masse, welche 28·5 Proc. Baryumhydroxyd und 29·23 Proc. wirksames Chlor enthielt. Nach J. Konigel-Weisberg [6]) wird entwässertes Barythydrat nicht von Chlor angegriffen, $Ba(OH)_2 + H_2O$ nimmt 3·5 Proc. Chlor, $Ba(OH)_2 + 3^3/_4 H_2O$ 27·6 Proc. Chlor auf, bei noch grösserem Wassergehalte wird entsprechend mehr Chlor aufgenommen, bis schliesslich alles Baryumoxyd mit Chlor gesättigt ist, d. h. auf 1 Mol. BaO

[1]) J. pr. Chem. 68, 402. — [2]) Das. 91, 331. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 1343; auch Beckmann (a. a. O. S. 661) bestätigt diese Angabe. — [4]) Kryst. Fluorverb. Göttingen 1863, 9. — [5]) Dingl. pol. J. 209, 204. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 346 u. 511.

2 Atome Chlor aufgenommen sind. Anfangs entsteht dabei Unterchlorigsäuresalz, welches aber später in chlorsaures Salz und Chlormetall zerfällt.

Chlorigsaures Baryum, $Ba(ClO_2)_2$. — Das Salz ist durch Einleiten von Chlorigsäuregas resp. von Unterchlorsäuregas (vergl. S. 104 bei dem Kaliumsalze) in Barytwasser und schnelles Abdampfen der Lösung darzustellen. Leicht löslich in Wasser, zersetzt sich bei 235° C.

Chlorsaures Baryum, $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$. — Beim Einleiten von Chlorgas in Barytlösung entstehen chlorsaures Baryum und Chlorbaryum, aber da beide Salze in Wasser gleichlöslich und in Weingeist fast gleich unlöslich sind, so lassen sie sich nicht durch Krystallisation oder durch Weingeist trennen.

Man erhält das Salz durch Auflösen von kohlensaurem Baryum in Chlorsäurelösung und Abdampfen der Salzlauge zur Krystallisation. Die Chlorsäure kann für diesen Zweck auf die von Böttger angegebene Weise bereitet werden (siehe Chlorsäure). Man digerirt die so erhaltene Säurelösung mit dem frisch gefällten kohlensauren Baryum; das sich hierbei ausscheidende oxalsaure Baryum gibt geglüht kohlensaures Baryum. — Duflos löst, zur Darstellung der Säure für unseren Zweck, $13\frac{1}{2}$ Thle. chlorsaures Natrium in der doppelten Menge Wasser, gibt dazu eine Lösung von 19 Thln. Weinsäure in gleichviel Wasser, giesst das Ganze in ein Glas, worin sich das doppelte Volum fast absoluten Weingeistes befindet, und filtrirt nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen sauren weinsauren Natrium ab. Das Filtrat ist die Säurelösung; sie wird mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, abgedampft u. s. w. Das hierbei niederfallende weinsaure Baryum gibt beim Glühen kohlensaures Baryum. Das saure weinsaure Natrium kann wiederum zur Darstellung von chlorsaurem Natrium benutzt werden.

Wittstein empfiehlt, 3 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Ammonium und 3 Thle. chlorsaures Kalium in einer Porcellanschale in 15 Thln. heissem Wasser aufzulösen, die Lösung im Wasserbade, unter beständigem Umrühren, bis zur Consistenz eines dünnen Breies zu verdunsten, diesen einen Tag lang in gelinder Wärme mit 80procentigem Weingeist zu behandeln, welcher chlorsaures Ammonium auflöst, schwefelsaures Kalium ungelöst lässt, die Lösung, nachdem der Weingeist abdestillirt worden, durch Aetzbaryt zu zersetzen u. s. w. (siehe chlorsaures Natrium).

Das chlorsaure Baryum krystallisirt unter Lichtentwickelung in monoklinen Krystallen (Kopp[1]), welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und ein specifisches Gewicht von 2·988 (Bödeker) haben. Es löst sich in 4 Thln. kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol und färbt dessen Flamme intensiv grün. Nach Kremers lösen 100 Thle. Wasser bei

0° . .	22·8 Thle. $Ba(ClO_3)_2$		60° . .	77·5 Thle. $Ba(ClO_3)_2$	
20 . .	37·0	„ „	80 . .	98·0	„ „
40 . .	52·1	„ „	100 . .	126·4	„ „

Bei 120° entlässt es das Krystallwasser, in höherer Temperatur den Sauerstoff. Bei raschem Erhitzen detonirt es. Trocken mit brennbaren Körpern gemischt, detonirt es durch Schlag und Erhitzen heftig mit grünlichem Lichte (Wächter[2]). Man benutzt es zur Darstellung grün brennender Feuerwerkssätze.

---

[1]) Pogg. Ann. 90, 16. — [2]) J. pr. Chem. 30, 323.

Ueberchlorsaures Baryum, $Ba(ClO_4)_2$. — Durch Sättigen von Ueberchlorsäure mit Baryt oder kohlensaurem Baryum zu erhalten. Es krystallisirt in langen, sechsseitigen, hexagonalen Säulen, ist zerfliesslich und auch leicht löslich in Weingeist. Nach Marignac enthält es 4 Mol. Wasser.

Unterbromigsaures Baryum. — Durch Auflösen von Brom in Barytwasser erhält man eine starkbleichende Flüssigkeit, welche neben Brombaryum dieses Salz enthält. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum entstehen nach Balard gelbe Krystallblättchen, welche Filtrirpapier, auf welchem man sie trocknen will, bis zur Entzündung erhitzen. Die Lösung von Brom in Barytwasser [900 g $Ba(OH)_2 + 8 H_2O$ in 3 l Wasser gelöst und 100 ccm Brom] wird von Kopp zur Zersetzung von Stickstoffverbindungen benutzt (siehe S. 514). Sie wird im Lichte und durch Wärme, sowie durch überschüssiges Brom unter Abscheidung von bromsaurem Baryum zersetzt.

Bromsaures Baryum, $Ba(BrO_3)_2 + H_2O$. — Beim Eintragen von überschüssigem Brom in Barytwasser fällt das entstandene bromsaure Baryum, weil es schwer löslich, nieder, das Brombaryum bleibt gelöst. — Nach Rammelsberg[1]) erhält man das Salz am besten, wenn man eine siedend heiss gesättigte Lösung von 100 Thln. bromsaurem Kalium mit einer ebenfalls siedend heissen Lösung von 160 Thln. trocknem essigsaurem Baryum vermischt. Es scheidet sich beim Erkalten in monoklinen, vierseitigen Säulen mit abgestumpften Kanten aus, die 1 Mol. Wasser enthalten, das sie erst über 200° C. entlassen. Die Krystalle sind isomorph mit chlorsaurem Baryum und haben nach Topsoë ein specifisches Gewicht von 3·82. Das Salz verpufft auf glühenden Kohlen mit grüner Farbe, löst sich in 130 Thln. kaltem, 24 Thln. siedend heissem Wasser auf.

Jodsaures Baryum, $Ba(JO_3)_2 + H_2O$. — Die verschiedenen Wege zur Bereitung dieses Salzes, das zur Darstellung der Jodsäure dient, sind bei dieser Säure angegeben worden. Es scheidet sich aus, wenn man Jod in gesättigte Barytlösung einträgt, Jodbaryum bleibt gelöst. Leitet man durch die Jodbaryumlösung Chlorgas, so fällt anfangs Jod, sehr fein zertheilt, nieder, dies wird dann aber auch in Jodsäure verwandelt und jodsaures Baryum ausgeschieden (Kämmerer). — Das Salz entsteht ferner beim Eintragen von Jodbaryum in schmelzendes chlorsaures Kalium; es bleibt beim Behandeln der Schmelze mit Wasser zurück (Kämmerer). — Das von Rammelsberg zur Bereitung von bromsaurem Baryum empfohlene Verfahren kann auch für das Jodsäuresalz befolgt werden.

Das jodsaure Baryum ist ein weisses, körniges Pulver, kann aber aus einer Lösung in heisser verdünnter Salpetersäure in kleinen Krystallen erhalten werden, die mit denen des chlorsauren und bromsauren Baryums isomorph sind. Es ist sowohl in kaltem, als auch kochendem Wasser sehr schwer löslich. Nach Kremers löst es sich bei 0° in 3018 Thln. Wasser, bei 100° C. in 681 Thln. Beim Glühen gibt es Joddampf, Sauerstoffgas und als Rückstand überjodsaures Baryum, $5 Ba(JO_3)_2 = Ba_5J_2O_{12} + 8 J + 18 O$ (Rammelsberg).

Ueberjodsaures Baryum. — Das Pentabaryumperjodat, $Ba_5(JO_6)_2$, entsteht, wie wir eben gesehen, beim Glühen von jodsaurem Baryum. Es bildet sich auch beim Erhitzen eines Gemenges von Jod-

[1]) Pogg. Ann. 52, 81 u. 86.

baryum und Baryumsuperoxyd, beim Ueberleiten von Joddämpfen in einem Luftstrome über erhitzten Baryt und beim Erhitzen von Jodbaryum in einem Luftstrome (Suguira und Cross[1]). Löst man das Salz in Salpetersäure und versetzt die Lösung mit Ammoniak, so entsteht ein gelblicher Niederschlag des wasserhaltigen Salzes, $Ba_5J_4O_{19} + 5\,H_2O$. Dasselbe fällt nach Benckiesser auch nieder beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Baryum und überjodsaurem Natrium. Durch Zusatz von Barytwasser zu wässeriger Ueberjodsäure, so dass das Gemisch noch sauer bleibt, entsteht Dibaryumperjodat, $Ba_2J_2O_9 + 7\,H_2O$. Das Salz verliert bei 100° 4 Mol., bei 240° alles Wasser (Rammelsberg[2]). — Das Tribaryumperjodat, $Ba_3(JO_5)_2 + 6\,H_2O$, entsteht nach Ihre beim Eintropfen einer mit Ammoniak vermischten Lösung von Mononatriumperjodat in wässeriges salpetersaures Baryum. Das Monobaryumsalz existirt im festen Zustande nicht.

Schwefligsaures Baryum, $BaSO_3$. — Man erhält das Salz als Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von schwefligsaurem Natrium und salpetersaurem oder besser essigsaurem Baryum, oder beim Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, das kohlensaures Baryum suspendirt enthält. In erwärmter, wässeriger, schwefliger Säure aufgelöst, schiesst es nach einiger Zeit in sechsseitigen Prismen an. Beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft hinterlässt es schwefelsaures Baryum, $4\,BaSO_3 = 3\,BaSO_4 + BaS$ (Rammelsberg[3]), Muspratt[4]). Erhitzt man Baryt in trocknem Schwefligsäuregase, so wird dies bei 200° langsam, bei 230° schnell absorbirt, so dass neutrales schwefligsaures Salz entsteht (Birnbaum und Wittich[5]).

Schwefelsaures Baryum. — Formel: $BaSO_4$. — Moleculargewicht = 233. — In 100: BaO = 65·665, SO_3 = 34·335.

Schwefelsaures Baryum findet sich in der Natur in beträchtlicher Menge; es ist das Mineral Schwerspath (*Spathum ponderosum*), das sehr ausgedehnte Gänge, seltener Lager bildet und bergmännisch gefördert wird, so in bedeutender Menge am Harze. Meistens kommt es krystallisirt vor, weniger häufig in dichten Massen. Die Krystalle sind verschobene,

Fig. 145.

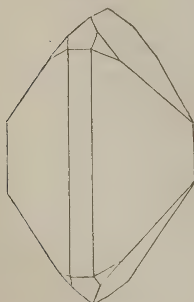


Fig. 146.

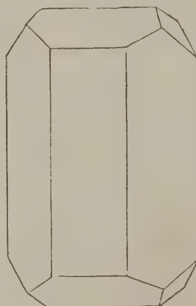
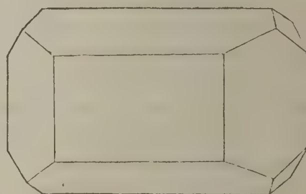


Fig. 147.



vierseitige Tafeln (rhombisch, ein- und einaxig, Fig. 145, 146 u. 147). Das specifische Gewicht ist 4·1 bis 4·7. Nach Rose ist das des ganz reinen

[1]) Chem. Soc. J. 35, 118. — [2]) Pogg. Ann. 134, 391. — [3]) Pogg. Ann. 67, 248; Ann. Chem. 50, 273. — [4]) Pogg. Ann. 67, 248; Ann. Chem. Pharm. 50, 273. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880; Wittich, Inauguraldissert., Freiburg 1880, S. 27.

Schwerspathes 4·486. Es enthält stets etwas von dem mit ihm isomorphen schwefelsauren Strontium und schwefelsauren Calcium.

Aus Lösungen von Barythydrat und Baryumsalzen fällt Schwefelsäure schwefelsaures Baryum. Wird die Fällung kalt vorgenommen, so ist der Niederschlag, besonders wenn die Flüssigkeiten neutral sind, so feinpulverig, dass er sehr leicht durch das Filter geht; erwärmt man aber die zu fällende Flüssigkeit und säuert man dieselbe an, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich leicht absetzt und nicht mit durch das Filter geht. Man fälle daher stets heiss. Das specifische Gewicht des gefällten Baryumsulfats ist nach Schröder bei $4^0 = 4·53$. Das schwefelsaure Baryum reisst häufig kleine Mengen der Salze nieder, welche sich in der Flüssigkeit befinden und kann davon nicht, oder nur schwierig durch Aussüssen befreit werden [Mitscherlich[1]), Fresenius[2]), siehe unten]. Concentrirte Schwefelsäure von 1·848 specifischem Gewichte wirkt nach Kuhlmann[3]) bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Baryt; beim Erwärmen oder auf Zusatz von wenig Wasser bildet sich jedoch unter Feuererscheinung Baryumsulfat. Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich der Baryt bei 25° unter Erglühen.

Baryumsuperoxyd wird beim Erhitzen in Schwefligsäuregas unter Erglühen zu schwefelsaurem Baryum (Seite 657) und aus einer Lösung von schwefligsaurem Baryum scheidet sich beim Stehen an der Luft schwefelsaures Baryum aus. Kohlensaures Baryum verwandelt sich in kalten Lösungen von schwefelsauren Alkalien in schwefelsaures Baryum.

Das schwefelsaure Baryum ist in Wasser so gut wie unlöslich (1 Thl. erfordert nach Fresenius mehr als 400000 Thle. kaltes oder warmes Wasser), reichlich löst es, nach O. L. Erdmann[4]), Wasser, welches salpetersaures Ammonium oder citronensaure Alkalien (Spiller) enthält. Verdünnte Säuren lösen es in kleinen, bei der quantitativen Bestimmung jedoch zu beachtenden Mengen, z. B. 1000 Thle. Salpetersäure von 1·032 specifischem Gewichte 0·062 Thle., 1000 Thle. Salzsäure von 3 Procent 0·060 Thle. $BaSO_4$ (Calvert). Concentrirte Säuren lösen es reichlicher, so lösen z. B. 1000 Thle. Salpetersäure von 1·167 specifischem Gewichte 2 Thle., 230 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·02 0·048 g $BaSO_4$. Kochende concentrirte Schwefelsäure löst es zu saurem Salze (siehe unten). Auch freies Chlor erhöht die Löslichkeit des schwefelsauren Baryums beträchtlich. Durch Kochen mit wiederholt zu erneuernden Lösungen von kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem Natrium wird es nach und nach in kohlensaures Baryum übergeführt, beim Zusammenschmelzen mit den kohlensauren Alkalien erfolgt die Umwandlung leicht (siehe kohlensaures Baryum). Mit Kohle oder organischen Substanzen geglüht, liefert es Schwefelbaryum (siehe dieses).

Das natürliche schwefelsaure Baryum, der Schwerspath, erleidet ausgedehnte Verwendung; es wird auf Mühlen fein gemahlen, dann geschlämmt und in grosser Menge, für sich, oder als Zusatz zum Bleiweiss, als Farbe angewandt und dient (neben dem Witherit) zu der Darstellung der meisten Baryumverbindungen. Das durch Fällung eines Baryumsalzes mit Schwefelsäure dargestellte, im Zustande von höchst feiner Vertheilung befindliche

---

[1]) J. pr. Chem. 77, 214. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 9, 62. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 27, 22. — [4]) J. pr. Chem. 77, 214.

amorphe schwefelsaure Baryum ist durch Kuhlmann ein bedeutender Handelsartikel geworden, welcher in ausgedehntem Maasse als vorzügliche Malerfarbe zur Papier- und Cartonfabrikation, zur Wasserglasmalerei u. a. m. benutzt wird. Es kommt in den Handel in Form eines steifen, 20 bis 32 Proc. Wasser enthaltenden Breies, unter dem Namen Permanentweiss oder *Blanc fix* und wird wegen seiner Haltbarkeit und wegen seiner blendend weissen Farbe sogar dem Cremser Bleiweiss vorgezogen.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung des Permanetweisses dient entweder der Schwerspath oder der Witherit. Beide Mineralien werden zunächst in Chlorbaryum übergeführt, in der Weise, wie es oben, Seite 658, ausführlich beschrieben worden ist. Die Lösung dieses Salzes, deren Concentration 24 bis 25° B. (1·21 specif. Gewicht) betragen muss, fällt man dann mit verdünnter Schwefelsäure von 30° B. (1·26 bis 1·27 specif. Gew.) in der Kälte, zieht die klare Flüssigkeit (welche aus Salzsäure von 6° B. besteht) von dem feinen, schweren Niederschlage ab, wäscht diesen so lange mit Wasser, bis es keine freie Säure mehr aufnimmt, bringt die breiige Masse auf grosse Sackfilter, lässt abtropfen, zerschneidet den dann bleibenden dicken Teig in Stücke und verpackt ihn im feuchten Zustande. Es ist nicht gut, ihn vollständig auszutrocknen, er verliert dadurch an seiner vorzüglichsten Eigenschaft, sich mit Wasser leicht zu einem gleichförmigen Breie von hoher Deckkraft zu vermischen. Zwischen dem aus Schwefelbaryum und dem aus kohlensaurem Baryum dargestellten Präparate findet hinsichtlich der Güte ein Unterschied statt. Dem aus dem Schwefelbaryum erhaltenen Präparate ist meistens etwas freier Schwefel ($^1/_4$ bis 1 Proc.) beigemengt, von dem Gehalte des Einfach-Schwefelbaryums an Polysulfid und an unterschwefligsaurem Baryum herrührend; dieser Schwefel geht beim Liegen an der Luft nach und nach in Schwefelsäure über, macht die Farbe sauer und wirkt mehr oder weniger zersetzend auf die Gegenstände, auf welche die Farbe aufgetragen ist. Das aus kohlensaurem Baryum erhaltene Präparat kann natürlich diesen Uebelstand nicht zeigen. Kocht man die mit Salzsäure aus Schwefelbaryum erhaltene saure Chlorbaryumlösung längere Zeit, nämlich bis zur Zersetzung der unterschwefligen Säure, und fällt dann die vollkommen klare Lösung mit nicht überschüssiger Schwefelsäure, so lässt sich daraus ebenfalls ein schwefelfreies Präparat darstellen. Durch Chlor wird der Zweck, den das Kochen hat, rascher zu erreichen sein.

Schwefelsäure führt den Witherit nur ganz unvollständig in schwefelsaures Baryum über. Lässt man aber, nach Pelouze[1]), verdünnte Schwefelsäure, welcher 3 bis 4 Proc. Salzsäure zugegeben sind, bei Siedhitze auf den fein gepulverten Witherit einwirken, so wird nach und nach die ganze Menge des Witherits zu schwefelsauren Baryum. Es verwandelt nämlich die Salzsäure fortwährend neue Mengen des Kohlensäuresalzes in Chlorbaryum, das durch die Schwefelsäure leicht zersetzt wird. Das so erhaltene Permanentweiss hat stets einen Stich ins Graue durch eine geringe Beimengung von Bleiglanz, der in dem Witherit vorkommt.

Wagner hat den Vorschlag gemacht, die Darstellung des Permanentweisses mit der Verseifung der Fette für die Fabrikation der Stearinsäurekerzen u. s. w. zu combiniren. Eine Lösung von Schwefelbaryum

[1]) Dingl. pol. J. **152**, 375.

verseift nämlich die Fette leichter noch, als es Kalk, Kali u. s. w. thun; man erhält Barytseife, Verbindungen der unter Abspaltung und Glycerin aus den Fetten hervorgegangenen fetten Säuren mit Baryt. Zersetzt man die Barytseife mit Salzsäure, um die fetten Säuren abzuscheiden, so resultirt eine Lösung von Chlorbaryum, welche auf schwefelsaures Baryum verarbeitet werden kann.

Löst man schwefelsaures Baryum in kochender Schwefelsäure auf, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung, nach Berzelius, mikroskopische Prismen eines sauren Salzes, $BaH_2(SO_4)_2$, aus; beim Stehen der Mutterlauge an der Luft bilden sich unter allmäliger Aufnahme von Wasser seidenglänzende Nadeln von $BaH_2SO_4 + 2H_2O$ [1]). Beide Salze werden durch Wasser gleich zersetzt. Das erstere ist auch von Liès-Bodart und Jacquemin [2]) durch Auflösen verschiedener Baryumverbindungen in concentrirter Schwefelsäure erhalten worden.

Ein pyroschwefelsaures Baryum, BaS_2O_7, scheidet sich, nach C. Schultz-Sellac [3]), beim Erwärmen eines durch Zusammenreiben von Baryumsulfat mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Syrups in glänzenden Körnern aus.

Unterschwefligsaures Baryum, $BaS_2O_3 + H_2O$. — Das Salz wird durch Wechselzersetzung der Lösungen von unterschwefligsaurem Natrium und essigsaurem Baryum als Niederschlag erhalten und bildet Nadeln oder weisse, silberglänzende Blätter. Zur vollständigen Ausscheidung setzt man Weingeist hinzu, mit welchem man das Salz auch aussüsst. Das Krystallwasser wird hartnäckig zurückgehalten (H. Rose). Wasserfrei in einer Retorte erhitzt, gibt es Schwefel aus und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelbaryum, schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryum: $6BaS_2O_3 = BaS + 3BaSO_4 + 2BaSO_3 + 6S$ (Rammelsberg). In höherer Temperatur wird das letztere dann auch zersetzt.

Unterschwefelsaures Baryum, BaS_2O_6, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in deutlichen, glänzenden, verwitternden, rhombischen Krystallen, welche sich bei 8° in 7·17, bei 18° in 4·04, bei 100° in 1·1 Thln. Wasser, nicht in Weingeist lösen (Gay-Lussac, Heeren); beim Verdunsten der Lösung entstehen monokline Krystalle, welche 4 Mol. Wasser enthalten und ein specifisches Gewicht von 3·142 haben. Das Salz wird zur Darstellung der übrigen Unterschwefelsäuresalze benutzt. Seine Darstellung siehe bei der Unterschwefelsäure. Beim Erhitzen gibt es schweflige Säure aus, es bleibt schwefelsaures Baryum zurück.

Eine Lösung gleicher Molecüle unterschwefelsauren Baryums und unterschwefelsauren Natriums liefert beim Verdunsten erst Krystalle des Baryumsalzes, dann Krystalle des Natriumsalzes, schliesslich grosse Krystalle eines Doppelsalzes von der Formel $Na_2Ba(S_2O_6)_2 + 4H_2O$ (Kraut [4]).

Trithionsaures Baryum, $BaS_3O_6 + 2H_2O$. — Wird Trithionsäure mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die Lösung mit Alkohol in grossem Ueberschusse vermischt, so fällt das Salz in glänzenden Blättchen nieder; auch entsteht es durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf

---

[1]) Vergl. Th. Graside, Chem. News **31**, 245. — [2]) J. pr. Chem. **75**, 314. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **4**, 111. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 95.

schwefligsaures Baryum. Seine Lösung zersetzt sich äusserst leicht unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryum (Kessler).

Tetrathionsaures Baryum, $BaS_4O_6 + 2H_2O$. — Das Salz wird wie das tetrathionsaure Blei dargestellt (siehe Tetrathionsäure). Man bereitet sich nämlich zunächst unterschwefligsaures Baryum durch Wechselzersetzung von essigsaurem Baryum und unterschwefligsaurem Natrium. Die Lösungen beider Salze müssen concentrirt angewandt werden und das abgeschiedene Salz ist mit schwachem Weingeist auszuwaschen. Das unterschwefligsaure Baryum wird mit Wasser zu einem Breie angerührt und in denselben das Jod nach und nach in kleinen Stücken eingetragen, so lange bis sich Färbung zeigt. In dem Maasse, als das Jod aufgenommen wird, verschwindet das unterschwefligsaure Baryum, aber bald fällt das tetrathionsaure Baryum in Flocken nieder, welche zuletzt die ganze Flüssigkeit gerinnen machen. Man behandelt dann den dicken Brei mit starkem Weingeist, welcher den Ueberschuss von Jod und das gebildete Jodbaryum löst, das tetrathionsaure Baryum aber als weisses, krystallinisches Pulver zurücklässt. Durch Auflösen in sehr wenig Wasser und Hinstellen der Lösung zum Verdunsten, oder Vermischen derselben mit Alkohol, erhält man es in schönen Krystallen (Fordos und Gélis). — Gibt man zu Tetrathionsäure von bestimmtem Gehalte eine äquivalente Menge von essigsaurem Baryum, in Wasser gelöst, und dann absoluten Alkohol, so schiesst das Salz in grossen, tafelförmigen Krystallen an (Kessler).

Pentathionsaures Baryum, $BaS_5O_6 + 2H_2O$, entsteht durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung von Pentathionsäure mit kohlensaurem Baryum und Fällen mit Weingeist, und bildet wasserhelle, seidenglänzende Prismen des tetragonalen Systems [1]). Nach Lewes [2]) enthält das Salz 3 Mol. H_2O.

Selenigsaures Baryum. — Das neutrale Salz, $BaSeO_3$, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von Chlorbaryum und neutralem selenigsaurem Kalium als weisser Niederschlag aus, der sich in Säuren löst. Nach Muspratt erhält man es durch Zersetzung von selenigsaurem Kalium mit salpetersaurem Baryum in federförmigen Krystallen, nach Nilson durch Fällen von salpetersaurem Baryum mit einfach saurem selenigsaurem Natrium mit 1 Mol. Krystallwasser in seidenglänzenden Krystallen. Durch Auflösen von 1 Mol. kohlensaurem Baryum in 2 Mol. heisser, wässeriger, seleniger Säure und Verdunsten erhält man nach Nilson ein pyroselenigsaures Baryum, $BaSe_2O_5$.

Selensaures Baryum, $BaSeO_4$, fällt beim Vermischen der Lösungen eines Selensäuresalzes und Baryumsalzes als weisser, amorpher Niederschlag vom specifischen Gewichte 4·67 bei 20⁰ (Schafarik) nieder. Es ist fast so unlöslich wie schwefelsaures Baryum, kann durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, verwandelt sich aber beim Kochen mit Salzsäure unter Entwickelung von Chlor in selenigsaures Baryum, welches durch Schwefelsäure zersetzbar ist (Wackenroder). Mit Salmiak erhitzt, liefert es ein Sublimat von Selen, und von Wasserstoffgas wird es zu Selenbaryum reducirt, bei einer Temperatur, bei welcher das schwefelsaure Baryum unverändert bleibt (Berzelius). Lösungen von kohlensauren Alkalien

[1]) Fordos und Gélis, Ann. chim. phys. [3] 22, 66. Lenoir, Ann. Chem. Pharm. 62, 253. — [2]) Chem. News 43, 41.

zerlegen ihn bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie öfters erneuert; dadurch unterscheidet es sich wesentlich vom schwefelsauren Baryum und es ist dadurch Scheidung zu erreichen [H. Rose[1]), v. Gerichten[2])].

Salpetersaures Baryum. — Formel: $Ba(NO_3)_2$. — Moleculargewicht = 261. — In 100: BaO = 58·62, N_2O_5 = 41·38.

Zur Darstellung dieses Salzes übergiesst man kohlensaures Baryum (Witherit oder das nicht völlig reine, künstlich dargestellte Salz) mit ungefähr 4 bis 5 Thln. Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt verdünnte Salpetersäure hinzu, so lange noch Aufbrausen stattfindet. Zeigt sich dann geringe saure Reaction, so stumpft man diese durch Zugeben von etwas kohlensaurem Baryum ab und filtrirt heiss von dem Ungelösten, worauf beim Erkalten das Salpetersäuresalz krystallisirt, das durch Abwaschen und Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. — Oder man verfährt wie bei der Darstellung des Chlorbaryums aus Schwefelbaryum (S. 658), nur mit dem Unterschiede, dass man anstatt Salzsäure verdünnte Salpetersäure nimmt. Ungeachtet hierbei immer etwas salpetersaures Ammonium, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salpetersäure auf einander, gebildet werden soll, erscheint diese Methode doch als die bequemste und vortheilhafteste, wenn Witherit nicht zu Gebote steht.

Duflos vermischt eine Lösung von 4 Thln. Chlorbaryum in 8 Thln. heissem Wasser mit einer Lösung von 3 Thln. Chilesalpeter in 3 Thln. heissem Wasser, lässt das Gemisch unter fortwährendem langsamem Umrühren erkalten, wobei sich salpetersaurer Baryum ausscheidet und Kochsalz gelöst bleibt, wäscht den ersteren mit Wasser ab und reinigt ihn durch Umkrystallisiren. Kuhlmann[3]) und Bolley[4]) empfehlen diese Methode. Der Letztere räth, genau gleiche Aequivalente der beiden Salze zu nehmen, das Chlorbaryum in dem doppelten Gewichte Wasser, das salpetersaure Natrium in dem gleichen Gewichte Wasser zu lösen.

Das salpetersaure Baryum krystallisirt in luftbeständigen, wasserfreien Octaëdern vom specifischen Gewichte 3·16 nach Joule und Playfair, 3·23 bei 3·9° nach Schröder. Hirzel will es, aber nur einmal, in farblosen Würfeln, die 2 Mol. Wasser enthielten, erhalten haben. Es ist ein etwas schwerlösliches Salz, indem es 12 Thle. Wasser von 15° C. und 3 bis 4 Thle. siedend heisses Wasser zur Lösung bedarf. Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser von

10° . . .	7·0 Thle.	60° . . .	20·3 Thle.
20° . . .	9·2 „	70° . . .	23·6 „
30° . . .	11·6 „	80° . . .	27.0 „
40° . . .	14·2 „	90° . . .	30·6 „
50° . . .	17·1 „	100° . . .	32·2 „

Die gesättigte Lösung siedet bei 101·9°. Das specifische Gewicht der Lösung ist bei 19·5° und einem Gehalte an salpetersaurem Baryum von

1 Proc. . .	1·009	6 Proc. . . .	1·050
2 „ . .	1·017	7 „ . . .	1·060
3 „ . .	1·025	8 „ . . .	1·069
4 „ . .	1·034	9 „ . . .	1·078
5 „ . .	1·042	10 „ . . .	1·087

[1]) Pogg. Ann. **95**, 426; **113**, 484. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 215. — [3]) Dingl. pol. J. **150**, 57, 108, 415. — [4]) Chem. Centr. 1860, 330.

Weit weniger löslich ist es in Wasser, welches Salzsäure oder Salpetersäure enthält, man kann es aus der wässerigen Lösung durch diese Säuren ausfällen. In Weingeist ist es nicht löslich. Die Prüfung ist im Allgemeinen wie die des Chlorbaryums (S. 661), nur ist noch auf Chlor Rücksicht zu nehmen.

Man benutzt das Salz zur Darstellung der reinen Baryterde (S. 651), auch als Reagens anstatt des Chlorbaryums, wenn die Gegenwart eines Chlorids unstatthaft ist. In der Feuerwerkerei dient es zur Darstellung eines grün (indess schwach grün) brennenden Feuersatzes. 58 Thle. salpetersaures Baryum, 13 Thle. Schwefel, 6 Thle. chlorsaures Kalium, 2 Thle. Kohle geben eine passende Mischung dazu (siehe auch S. 115). Auch als Ersatz des Salpeters in Sprengpulvern ist es empfohlen. Das von Esselens und Wynants in Belgien eingeführte „Saxifragia" besteht aus 76 Thln. Baryumnitrat, 22 Thln. Holzkohle und 2 Thln. Kaliumsalpeter. — Bolley empfiehlt, das aus Chilesalpeter gewonnene Salz (siehe oben) mit schwefelsaurem Kalium umzusetzen in salpetersaures Kalium und schwefelsaures Baryum (Permanentweiss) und gründet auf diese Umsetzung und die Umsetzung des Chilesalpeters mit Chlorbaryum ein Verfahren der Gewinnung von Kalisalpeter aus Chilesalpeter (a. a. O.).

Salpetrigsaures Baryum, $Ba(NO_2)_2 + H_2O$. — Leitet man salpetrige Dämpfe in Barytlösung, so resultirt eine Lösung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Baryum, aus welcher das erstere Salz, da es schwerer löslich ist, durch Eindampfen und durch Krystallisiren zum grossen Theile entfernt werden kann. Der Rest lässt sich durch Weingeist aus der Lösung abscheiden (Fritsche). — Erhitzt man salpetersaures Baryum sehr allmälig und vorsichtig, so entsteht salpetrigsaures Baryum, indess ist es nicht möglich, so zu operiren, dass das Salpetrigsäuresalz völlig unzersetzt bleibt, da die Temperatur, bei welcher es Zersetzung erleidet, der Temperatur, bei welcher es gebildet wird, sehr nahe liegt. Durch die Lösung des geglühten Salzes leitet man Kohlensäuregas zur Entfernung des Aetzbaryts, aus dem Filtrate wird dann das Salpetersäuresalz durch Verdampfen und Krystallisiren und schliesslich durch Weingeist beseitigt (Hess und Lang[1]). Sehr bequem erhält man das Salz nach Zorn durch Reduction von salpetersaurem Baryum vermittelst schwammförmigen Bleies, wie dies 2. Abth., S. 254 beschrieben worden ist.

Das salpetrigsaure Baryum krystallisirt (mit 1 Mol. Wasser) in hexagonalen Pyramiden, die meist von einem Punkte ausgehen. Es ist vollkommen luftbeständig, leicht löslich in Wasser zu einer schwach alkalischen Lösung. In kaltem Weingeist von 94 Proc. ist es wenig löslich, sehr löslich in kochendem, so dass es durch diesen leicht von salpetersaurem Baryum getrennt werden kann. Die Lösung hat keine Neigung Sauerstoff aufzunehmen (Fischer[2]).

Orthophosphorsaures Baryum. — Beim Vermischen der Lösungen von Chlorbaryum mit gewöhnlichem phosphorsauren Natrium erhält man das dem letzteren Salze entsprechende einfach saure phosphorsaure Baryum, $BaHPO_4$, als schuppig krystallinischen Niederschlag. Auch scheidet es sich in Krystallkörnern aus, wenn eine Lösung des neutralen

[1]) J. pr. Chem. 86, 297. — [2]) Pogg. Ann. 74, 119.

Salzes in wässeriger Phosphorsäure gekocht wird (Erlenmeyer). Es ist in Wasser sehr wenig löslich (in 10000 Thln. nach Malaguti, 20570 Thln. nach Bischof), löslich aber auf Zusatz von stärkeren Säuren und Salmiak, auch in Flüssigkeiten, welche Chlorbaryum und Chlornatrium enthalten, deshalb zur Bestimmung der Phosphorsäure nicht anwendbar. Schwefelsäure scheidet daraus schwefelsaures Baryum ab.

Wird eine Lösung des einfach sauren Salzes in salzsäurehaltigem Wasser mit der zur Fällung eben erforderlichen Menge von Ammoniakflüssigkeit versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der wahrscheinlich der Formel $2BaHPO_4 + Ba_3(PO_4)_2$ (Berzelius[1]) entspricht. Fügt man Ammoniak im Ueberschusse hinzu, so geht derselbe, jedoch nie vollständig, in neutrales phosphorsaures Baryum, $Ba_3(PO_4)_2$, über. Dieses Salz ist auch direct durch Fällen einer Lösung von Chlorbaryum mit neutralem phosphorsaurem Natrium zu erhalten. Es gibt bei 200° noch nicht alles Wasser ab, welches darin vorkommt (Gerhardt). Nach Ludwig[2]) scheidet Ammoniak aus der Lösung des einfach sauren Salzes in salzsäurehaltigem Wasser einen Niederschlag aus, welcher Chlorbaryum enthält, und es bleibt Phosphorsäure in der Flüssigkeit zurück, Erlenmeyer[3]) erhielt beim Verdampfen der genannten Lösung bei Siedehitze gut ausgebildete Krystalle des Doppelsalzes $4BaH_4(PO_4)_2, BaCl_2$. Wackenroder erhielt aus einer Lösung des einfach sauren Salzes in Salpetersäure durch Ammoniak einen Niederschlag, welcher nach dem Glühen der Formel $5BaO, 2P_2O_5$ entsprach. Man kann nach dieser Formel die Menge der Phosphorsäure bei Analysen berechnen. Wackenroder meint, dass der entstehende Niederschlag wahrscheinlich auf 2 Aeq. einfach sauren phosphorsauren Baryums 1 Aeq. salpetersaures Baryum enthalte und sich deshalb beim Glühen in das erwähnte Salz umwandele[4]).

Aus einer Auflösung des einfach sauren phosphorsauren Baryums in gewöhnlicher Phosphorsäure schiessen beim Verdampfen Krystalle von zweifach saurem phosphorsaurem Baryum, $BaH_4(PO_4)_2$, an, welche sauer reagiren und durch viel Wasser in Phosphorsäure und einfach saures Salz zerlegt werden. Vermischt man die erwähnte Lösung des einfach sauren Salzes in Phosphorsäure mit Weingeist, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher ein anderes saures Salz ist, und wahrscheinlich die Zusammensetzung $2BaHPO_4 + H_4Ba(PO_4)_2$ besitzt.

Pyrophosphorsaures Baryum, $Ba_2P_2O_7 + H_2O$. — Das Salz scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von pyrophosphorsaurem Natrium und Chlorbaryum als amorpher Niederschlag aus, der unlöslich ist in einem Ueberschusse von pyrophosphorsaurem Natrium, in salmiakhaltigem Wasser und Essigsäure; Salpetersäure, Salzsäure und viel Pyrophosphorsäure lösen ihn (Schwarzenberg).

Metaphosphorsaures Baryum. Löst man kohlensaures Baryum in überschüssiger Phosphorsäure, verdampft und erhitzt auf 316°, so scheidet sich das monometaphosphorsaure Baryum, $Ba(PO_3)_2$, als ein weisses Pulver aus, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber zersetzbar durch concentrirte Schwefelsäure[5]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 62, 251. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 68, 254. — [3]) N. Jahrb. Pharm. 7, 225. — [4]) Arch. f. Pharm. 57, 17. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 61, 61.

Wenn man zu einer Lösung von 1 Thl. trimetaphosphorsaurem Natrium in 10 bis 15 Thln. Wasser eine gesättigte Lösung von 2 bis 3 Thln. Chlorbaryum gibt und die Flüssigkeit von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt, so scheidet sich nach einiger Zeit trimetaphosphorsaures Baryum in schönen, schiefen, rhombischen Prismen aus, lufttrocken der Formel $Ba_3P_3O_9 + 6H_2O$ entsprechend. Das Salz entlässt beim Erhitzen das Wasser, schmilzt nicht in Rothglühhitze und wird dabei in Säuren unlöslich [1]).

Das dimetaphosphorsaure Baryum, $BaP_2O_6 + 2H_2O$, scheidet sich beim Vermischen von dimetaphosphorsaurem Ammonium und überschüssigem Chlorbaryum als wenig krystallinischer Niederschlag aus (Fleitmann [2]).

Eine Lösung des glasigen hexametaphosphorsauren Natriums gibt mit Chlorbaryum einen gallertartigen Niederschlag, der zu einer spröden durchscheinenden Masse eintrocknet. Er löst sich nicht in salmiakhaltigem Wasser und verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in gewöhnliches, lösliches, zweifach saures phosphorsaures Baryum. Bemerkenswerth ist, dass aus einer Lösung des Salzes in salzsäurehaltigem Wasser, oder aus einer mit salzsäurehaltigem Wasser versetzten Lösung von metaphosphorsaurem Natrium, zu welcher man Chlorbaryumlösung getröpfelt hat, das Baryum durch Schwefelsäure nicht gefällt wird. Erst nach längerem Stehen oder beim Kochen entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum, also wahrscheinlich erst nach Umwandlung der Metaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure (Scheerer [3]).

Das tetraphosphorsaure Baryum, $Ba_3P_4O_{13}$, wird durch Fällen des Natriumsalzes mit Chlorbaryum oder Zusammenschmelzen beider Salze als schweres, unschmelzbares Krystallpulver erhalten. (Fleitmann und Henneberg [4]).

Unterphosphorsaures Baryum. — Das neutrale Salz, $BaPO_3$, wird durch Fällung einer Auflösung von neutralem unterphosphorsaurem Natrium mit Chlorbaryum erhalten. Es ist ein pulveriger Niederschlag, der in Wasser sehr schwer, doch nicht unlöslich ist, in Essigsäure ebenfalls schwer, in Salzsäure und Unterphosphorsäure leichter löslich ist. Das Salz ist wasserfrei und geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in röthlich gefärbtes, pyrophosphorsaures Baryum über. Das saure unterphosphorsaure Baryum, $BaH_2(PO_3)_2 + 2H_2O$, entsteht durch Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in Unterphosphorsäure oder durch Fällen von heissem, wässerigem, saurem unterphosphorsaurem Natrium (4 Thle. Salz in 180 Thln. Wasser gelöst) durch eine gleichfalls heisse Lösung von Chlorbaryum (5 Thle. Salz in 10 Thln. Wasser). Es bildet gut ausgebildete, monosymmetrische Krystalle, welche sich in etwa 1000 Thln. Wasser lösen. Diese Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von neutralem Salze (Th. Salzer [5]).

Phosphorigsaures Baryum. Das neutrale Salz, $BaHPO_3$, wird durch Vermischen des neutralen Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum nach einigen Tagen als krystallinische Kruste erhalten. Es ist nach Kraut [6]) wasserfrei, während man in demselben früher 1 Mol. Krystallwasser an-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 313. — [2]) Pogg. Ann. **78**, 254. — [3]) J. pr. Chem. **75**, 113. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 331. — [5]) Ann. Chem. **194**, 34. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 274.

nahm, wahrscheinlich weil das analysirte Salz phosphorsäurehaltig war. Löst man das Salz in phosphoriger Säure und lässt man die Lösung bei gelinder Wärme verdampfen, so entsteht eine syrupartige Masse, welche im Vacuum über Schwefelsäure körnige Krystalle des sauren Salzes, $Ba(H_2PO_3)_2$, gibt. Der Wassergehalt desselben wird von Rose[1]) zu $^1/_2$, von Wurtz[2]) zu 1 und von Rammelsberg[3]) zu $2H_2O$ angegeben. Ausserdem sind noch die sauren Salze, $Ba_2H_2(PHO_3)_3 + 8H_2O$, $Ba_2H_6(PHO_3)_5 + 2H_2O$, von Rammelsberg beschrieben worden.

Unterphosphorigsaures Baryum. — Die Darstellung dieses Salzes ist bei der unterphosphorigen Säure besprochen worden. Beim Erkalten der heiss bereiteten Lösung, oder wenn man die Lösung des Salzes mit Weingeist vermischt bis zur anfangenden Trübung, scheiden sich biegsame, glänzende Säulen oder Nadeln aus von der Zusammensetzung $Ba(H_2PO_2)_2 + H_2O$. Sie entlassen bei 100° das Krystallwasser, so dass wasserfreies Salz, $Ba(H_2PO_2)_2$, zurückbleibt, das auch aus einer Lösung des vorigen Salzes in unterphosphoriger Säure anschiesst. Beim Glühen zersetzt es sich, nach Rammelsberg entsprechend der Gleichung:

$$13Ba(PH_2O_2)_2 = 12PH_3 + 4H_2O + 4H_2 + 6Ba_2P_2O_7 + Ba(PO_3)_2.$$

Arsenigsaures Baryum. — Der weisse, flockige Niederschlag, welcher durch Barytwasser in einer Lösung von arseniger Säure hervorgebracht wird, und der sich durch Zusatz von Weingeist noch vermehren lässt, ist, nach Stein: $2BaO, As_2O_3 + 4H_2O$. Dasselbe Salz, wenigstens was das Verhältniss des Baryums zur arsenigen Säure betrifft, erhielt Filhol durch Wechselzersetzung aus dem entsprechenden Kaliumsalze und Chlorbaryum, und auf gleiche Weise stellte er aus dem Kaliumsalze, $KAsO_2$, das neutrale Baryumsalz, $Ba(AsO_2)_2$, dar. Durch Fällen von Chlorbaryum durch arsenige Säure und Ammoniak entsteht nach Bloxam das saure Salz, $BaH_4(AsO_3)_2$.

Arsensaures Baryum. — Wird eine Auflösung der Arsensäure mit Barytwasser im Ueberschusse versetzt, oder tröpfelt man zu einer Lösung von Chlorbaryum eine Lösung von neutralem arsensaurem Natrium oder Ammonium, so dass jenes Salz überschüssig bleibt, so ist der entstehende weisse Niederschlag neutrales arsensaures Baryum, Ba_3AsO_4. Derselbe wird von reinem Wasser nur wenig, fast gar nicht von ammoniakalischem Wasser aufgenommen, löst sich aber in salmiakhaltigem Wasser und in Säuren (Laugier, Field[4]). Diese Verbindung eignet sich, nach Field, zur Arsensäurebestimmung.

Gibt man zu einer Lösung von Chlorbaryum eine Lösung von einfach saurem arsensaurem Natrium, so schlägt sich das entsprechende Baryumsalz schuppig-krystallinisch nieder. Es ist, nach Berzelius, $2BaHAsO_4 + 3H_2O$ zusammengesetzt und wird durch anhaltendes Waschen mit Wasser in neutrales und zweifach saures Salz zerlegt. Mitscherlich gibt den Gehalt an Wasser zu 1 Mol. (auf 1 Mol. Salz) an. Kotschoubey[5]), welcher den Gehalt an nichtbasischem Wasser in dem bei 100° C. getrockneten Salze zu 2 Mol. fand, erhielt es auch durch Eintröpfeln einer Lösung von Arsensäure in eine Lösung von essigsaurem Baryum.

---

[1]) Pogg. Ann. 9, 215. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 58, 66. — [3]) Pogg. Ann. 132, 496. — [4]) Chem. Centr. 1858, 737. — [5]) J. pr. Chem. 49, 189.

Durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in wässeriger Arsensäure oder durch Zugeben von Barytwasser zu einer Auflösung von Arsensäure, bis ein Niederschlag entstehen will, und Abdampfen der Lösung erhält man das zweifach saure Baryumsalz, $BaH_4(AsO_4)_2$, in Krystallen (Berzelius, Mitscherlich). Wendet man die Arsensäure in grossem Ueberschusse an und lässt man die Flüssigkeit im Sandbade verdampfen, so beibt beim Wiederauflösen ein weisses Pulver, $BaO, 2 As_2O_5 + 4 H_2O$, zurück, welches sehr wenig in Wasser löslich ist (Mitscherlich[1]).

Löst man arsensaures Baryum in ein wenig Salpetersäure und gibt man zu der Lösung Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, so verwandelt sich der entstehende voluminöse Niederschlag (von neutralem Salze?) allmälig in einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Baryum, $2BaNH_4AsO_4 + H_2O$ (Baumann). Nach Mitscherlich (Lehrbuch) verwandelt sich der voluminöse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Baryum mit Arsensäure und Ammoniakflüssigkeit versetzt, in krystallinische Nadeln von $Ba(NH_4)_2H_2(AsO_4)_2$.

Antimonsaures Baryum. — Man erhält dasselbe entsprechend dem Calciumsalze; das krystallinische Salz hat die Zusammensetzung $Ba(SbO_3)_2$, das flockige aus heisser Lösung erhaltene $Ba(SbO_3)_2 + 6 H_2O$ oder $5 H_2O$ (Heffter).

Borsaures Baryum. — Das neutrale Salz $Ba(BO_2)_2$ entsteht durch Zusammenschmelzen des neutralen Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Chlorbaryum und Auslaugen mit Wasser in losen Nadeln (Benedikt[2]). Versetzt man überschüssiges Barytwasser mit Borsäure, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von der Zusammensetzung $Ba_2B_6O_{11} + 7 H_2O$, welcher beim Kochen in das krystallinische Salz, $Ba(BO_2)_2 + H_2O$, übergeht. Versetzt man eine warme Lösung von 2 Mol. Baryumhydroxyd mit einer ebenfalls warmen Lösung von 1 Mol. Borsäure, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag und beim Erkalten scheiden sich glasglänzende Prismen des Salzes $Ba(BO_2)_2 + 4 H_2O$ aus (Atterberg). Der durch Borax in wässerigem Chlorbaryum in der Kälte oder in der Siedehitze erzeugte Niederschlag hat nach H. Rose die Zusammensetzung $3 BaO, 5 B_2O_3 + 6 H_2O$. Schmilzt man gleiche Molecüle Borsäure und Baryt zusammen und schmilzt die erhaltene krystallinische Masse mit einem Gemische von Chlornatrium und Chlorbaryum um, so erhält man nach Ditte[3]) sechsseitige Säulen und Pyramiden des Salzes $Ba_2B_6O_{11}$.

Borfluorbaryum, $BaFl_2, 2 BFl_3$, wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Baryum in verdünnter Borfluorwasserstoffsäure. Beim Abdampfen der Lösung schiesst zuerst Borsäure, dann, bei Syrupsconsistenz, das Salz mit 2 Mol. Wasser an. Es löst sich in Wasser; von Alkohol wird es zersetzt, indem derselbe ein saures Salz aufnimmt. Beim Glühen hinterlässt es Fluorbaryum (Berzelius).

Kohlensaures Baryum. — Formel: $BaCO_3$. — Moleculargewicht = 197. — In 100: $BaO = 77{\cdot}665$, $CO_2 = 22{\cdot}335$.

---

[1]) Dessen Lehrbuch. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 7, 703. — [3]) Compt. rend. 77, 892.

Das natürliche kohlensaure Baryum wird Witherit genannt; es findet sich vorzüglich im Norden Englands, in geringeren Mengen auch in Salzburg und Steiermark; sein specifisches Gewicht ist 4·33.

Am reinsten erhält man das kohlensaure Baryum durch Fällen einer Lösung von Chlorbaryum mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium, der man etwas Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat. Für analytische Zwecke ist das kohlensaure Baryum nur auf diese Weise zu bereiten, da bei der Fällung durch kohlensaures Kalium oder Natrium dem Niederschlage immer etwas von dem Alkali anhängt. Auch durch Erhitzen von Baryt im Kohlensäurestrome entsteht kohlensaures Baryum. Nach Raoult[1]) wird der Baryt bei 550° im Kohlensäuregase weissglühend, indem die Temperatur auf 1200° steigt.

Nicht rein, aber zur Darstellung anderer Salze in der Regel vollkommen geeignet, kann man es auf folgende Weise erhalten. Man kocht das rohe Schwefelbaryum (Seite 682) mit Wasser, filtrirt und versetzt die abgelaufene heisse Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali, so lange dadurch noch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Der Niederschlag ist kohlensaures Baryum, er wird sorgfältig ausgewaschen; in der Flüssigkeit bleibt das Schwefelalkalimetall oder Sulfhydrat. — Oder man glüht 2 Thle. feingepulverten Schwerspath und 1 Thl. kohlensaures Natrium (calcinirte Soda) sehr heftig, kocht die Masse einmal mit Wasser auf und colirt oder filtrirt die Lösung kochend heiss ab. Es bleibt auf dem Colatorium oder Filter kohlensaures Baryum, gemengt mit mehr oder weniger unzersetztem Schwerspath. In der Glühhitze zerlegt nämlich das kohlensaure Alkali das schwefelsaure Baryum, es entstehen kohlensaures Baryum und schwefelsaures Alkali; beim Behandeln der Masse mit kochendem Wasser wird letzteres ausgezogen. Man muss rasch arbeiten, denn bleibt die Lösung des schwefelsauren Alkalis mit dem kohlensauren Baryum in Berührung, so entstehen wieder schwefelsaures Baryum und kohlensaures Alkali, so regenerirt sich, wie man sagt, das schwefelsaure Baryum.

C. Brunner[2]) empfiehlt 2 Thle. krystallisirtes Chlorbaryum, 1 Thl. calcinirter Soda und 2 Thle. Kochsalz in einem Tiegel mässig zu glühen, und nach dem Erkalten die Masse mit Wasser auszulaugen. Es bleibt kohlensaures Baryum zurück. Der Zusatz von Kochsalz befördert das Auslaugen. Diese kostspielige Methode liefert auch kein reines Präparat.

Das kohlensaure Baryum ist in Wasser äusserst wenig löslich[3]). Nach Bineau[4]) bedarf 1 Thl. des Salzes 400 000 Thle. Wasser zur Lösung, nach Fresenius[5]) löst es sich in 14 137 Thln. Wasser von 16 bis 20°, in 15 421 Thln. siedenden Wassers. Enthält das Wasser freie Kohlensäure oder Salze, namentlich Ammoniumsalze gelöst, so wird bedeutend mehr von dem kohlensauren Baryum aufgenommen. Es schmilzt in der Weissglühhitze und entlässt dabei nach Abich die Kohlensäure leichter, wenn es mit Kohle gemengt ist. Es wirkt giftig. Der Witherit wird in

---

[1]) Compt. rend. **92**, 1110. — [2]) Dingl. p. J. **750**, 375. — [3]) Man findet hier und da angegeben, dass kohlensaures Baryum, in feuchtem Zustande, durch Schwefelsäure geröthetes Lackmuspapier bläuen solle; tritt eine Bläuung ein, so ist dies nicht dem kohlensauren Baryum, sondern dem durch dessen Umsetzung mit dem schwefelsauren Alkali des Lackmuspapiers entstandenen kohlensauren Alkali zuzuschreiben. Durch Essigsäure geröthetes Papier wird nicht gebläut (vergl. Schwarzenberg, Jahresber. f. Chem. 1855, 341). — [4]) Ann. chim. phys. [3] **51**, 290. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **59**, 117.

England als Rattengift gebraucht und ist jetzt das gewöhnlichste Material zur Bereitung von Baryumsalzen. Das reine kohlensaure Baryum dient zu analytischen Zwecken, so zur Scheidung des Eisenoxyds von den Oxyden, welche durch ihn nicht gefällt werden und bei der Analyse alkalihaltiger, durch Säuren nicht zersetzbarer Silicate. Das geschlämmte Silicat wird mit dem 5- bis 6fachen Gewichte kohlensauren Baryums gemengt, im Platintiegel über dem Gebläse zum Weissglühen erhitzt, wodurch die Kieselsäure von den Basen des Minerals abgeschieden wird und an den Baryt geht. Die geglühte Masse löst sich in Salzsäure vollständig auf. In neuerer Zeit ist das kohlensaure Baryum für diese Anwendung von der Fluorwasserstoffsäure resp. dem Fluorammonium vielfach verdrängt worden.

Reines kohlensaures Baryum muss sich in verdünnter Salzsäure vollständig lösen. Die Lösung ist wie die des Chlorbaryums zu prüfen.

Cyanbaryum, $Ba(CN)_2$ oder $BaCy_2$. — Durch Glühen von Ferrocyanbaryum oder mittelst Cyanwasserstoffsäure und Barythydrat darzustellen. Es ist in Wasser schwer löslich, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch die Kohlensäure der Luft unter Ausscheidung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Margueritte und Sourdeval[1]) haben gefunden, dass sich beim Hinüberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle sehr leicht Cyanbaryum bildet. Sie fanden ferner, dass das Cyanbaryum bei 300° in einem Strome von Wasserdampf auf die Weise Zersetzung erleidet, dass sein ganzer Gehalt an Stickstoff als Ammoniak weggeht. Das Cyanbaryum wird zur Darstellung von Cementstahl angewandt (W. C. Newton[2]).

Rhodanbaryum, $Ba(SCy)_2 + 2H_2O$. — Wird durch Neutralisation von Rhodanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryum oder durch Zersetzung von Rhodanammonium mit Baryumhydroxyd erhalten. Die concentrirte Lösung gibt über Schwefelsäure lange, zerfliessliche Nadeln des wasserhaltigen Salzes. Das wasserfreie Salz schmilzt bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung zu erleiden, das wasserhaltige Salz wird zersetzt, wenn man es unter Zutritt der Luft erhitzt (Meitzendorff). Das Salz wird seit einiger Zeit in grossem Maassstabe von der „*Compagnie générale des Cyanures*“ für Alizarinrothdruck fabricirt[3]).

Kieselsaures Baryum. — Das neutrale Salz, $BaSiO_3 + X$ aq., erhält man nach von Ammon[4]) durch Fällung einer verdünnten Auflösung von kieselsaurem Alkali mit einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum als einen amorphen, flockigen Niederschlag, der in heissem Wasser nicht völlig unlöslich ist, sich in concentrirter Salzsäure löst und nach dem Trocknen bei 100° C. noch Wasser enthält. Pisani[5]) beobachtete in einem Glase, in welchem mehrere Jahre lang Barytwasser aufbewahrt war, Krystalle eines Baryumsilicates von der Zusammensetzung $BaSiO_3 + 6H_2O$. Le Chatelier[6]) erhielt das Salz in gleicher Weise, nach ihm enthält es 7 Mol. H_2O und krystallisirt im rhombischen Systeme. Man kann das Silicat leicht darstellen, indem man geglühte Kieselsäure in Barytwasser

---

[1]) Compt. rend. **50**, 1100. — [2]) Rep. of patent. inventions, Jan. 1862, 54. — [3]) J. Tscherniak und R. Hellon, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1883, 348. — [4]) Inauguraldissert. Ueber einige Silicate der Alkalien und Erden, Köln 1862. — [5]) Compt. rend. **83**, 1056. — [6]) Compt. rend. **92**, 931.

suspendirt. Schon nach wenigen Tagen sind die Wände der Flasche mit mikroskopischen Krystallen bedeckt.

Kieselfluorbaryum, $BaSiFl_6$. — Der körnig krystallinische Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man eine Lösung von Chlorbaryum mit Kieselflusssäure versetzt, ist das Salz. Wenn die Kieselflusssäure nicht frei ist von Schwefelsäure, so entfernt man diese zuvor durch eine kleine Menge Baryumsalz. Das Salz ist so schwer löslich, dass das Baryum durch Kieselflusssäure so gut wie vollständig abgeschieden wird, und dient deshalb zur Trennung desselben von anderen Metallen (Strontium, Calcium). Nach Fresenius und Stolba [1]) bedarf es etwa 3500 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 1200 Thle. kochendes Wasser, um gelöst zu werden. Die Lösung reagirt stark sauer; sie kann benutzt werden, um in Kieselfluormetallen und in Kieselflusssäure die Gegenwart von Schwefelsäure zu erkennen.

Chromsaures Baryum, $BaCrO_4$. — Selbst aus sehr verdünnter Lösung der Baryumsalze fällt chromsaures Kalium chromsaures Baryum als schön hellgelben, pulverigen Niederschlag vom specifischen Gewichte 3·9 nach Bödeker, 4·3 nach Schröder. Salpetersäure, Salzsäure und Chromsäure lösen ihn mit rothgelber Farbe zu dichromsaurem Baryum; beim Neutralisiren der Lösung fällt das neutrale Salz wieder nieder. Durch Lösungen von kohlensauren Alkalien wird das chromsaure Baryum, nach H. Rose [2]), schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt, wenn man die Lösungen einigemal erneuert. Dagegen verwandelt sich kohlensaures Baryum vollständig in chromsaures Baryum, wenn man es mit einer hinreichenden Menge von chromsaurem Alkali behandelt. Man hat in neuerer Zeit das Salz unter dem Namen gelbes Ultramarin als Malerfarbe in den Handel gebracht.

Dichromsaures Baryum, $BaCr_2O_7 + 2H_2O$, krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in wässeriger Chromsäure in gelbbraunen Nadeln (Bahr) oder dunkelgelben Schuppen (Zettnow [3]).

Molybdänsaures Baryum. — Die unlöslichen Baryumsalze der Molybdänsäure werden im Allgemeinen durch wechselseitige Zersetzung bereitet, jedoch halten dieselben sehr hartnäckig geringe Mengen der Alkalisalze zurück.

Gibt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit, welche ein Uebermaass von Ammoniak enthält, eine Auflösung von Chlorbaryum, so fällt das neutrale Salz, $BaMoO_4$, als feines, krystallinisches Pulver nieder. Von einem Rückhalte an Ammoniumsalz wird es beim Erhitzen blaugrün.

Das trimolybdänsaure Salz wird durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von trimolybdänsaurem Kalium und Chlorbaryum dargestellt. Es tritt als flockiger Niederschlag auf, der zu einer gelblichen, hornartigen Masse eintrocknet. Es entspricht der Formel: $BaMo_3O_{10} + 3H_2O$. Das Wasser geht beim Glühen fort, das rückständige Salz schmilzt und erstarrt dann krystallinisch. Auch ein saures tetramolybdänsaures Baryum, $H_2BaMo_8O_{26} + 17H_2O$, lässt sich durch Wechsel-

---

[1]) J. pr. Chem. **96**, 22. — [2]) Pogg. Ann. **95**, 284. — [3]) Pogg. Ann. **145**, 167.

wirkung zwischen dem entsprechenden Natriumsalze und Chlorbaryum erhalten, ebenso durch Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Baryum in der Lösung der löslichen Molybdänsäure, unter Beseitigung des sich anfangs unlöslich ausscheidenden Salzes. Durch Behandeln des neutralen Salzes mit verdünnter Salpetersäure erhält man ein Salz $BaMo_9O_{28} + 4H_2O$ (oder $BaO, 9MoO_3, 4H_2O$) in kleinen, sechseckigen Prismen, die auch in salpetersäurehaltigem Wasser unlöslich sind und selbst durch Schwefelsäure nur unvollständig zersetzt werden. Man muss es mit saurem schwefelsaurem Kalium schmelzen, um es zu zersetzen (Svanberg und Struve). Ein Salz, $Ba_3Mo_7O_{24} + 9H_2O$ (oder $3BaO, 7MoO_3, 9H_2O$) entsteht durch Fällung des gewöhnlichen molybdänsauren Ammoniums durch Chlorbaryum als flockiger Niederschlag.

Wolframsaures Baryum. — Das normale Salz $BaWO_4$ wird durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. des normalen Natriumsalzes, 7 Thln. Chlorbaryum und 4 Thln. Kochsalz im bedeckten Porcellantiegel und Ausziehen der langsam erkalteten Schmelze mit Wasser, in grossen, farblosen Octaëdern erhalten (Geuther und Forsberg). Mit $^1/_2$ Mol. H_2O erhält man es durch Versetzen von wässerigem, metawolframsaurem Baryum mit Barytwasser in langgestreckten, spiessförmigen Krystallen, mit $2^1/_2$ Mol. H_2O durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes $N_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$ mit Chlorbaryum. Auch die sauren Salze $Ba_5W_{12}O_{41} + 14H_2O$, $BaW_3O_{10} + 6H_2O$, $BaW_8O_{25} + 8H_2O$ sind dargestellt [Lotz[1]), Zettnow].

Metawolframsaures Baryum. — Vermischt man concentrirte warme Lösungen von metawolframsaurem Natrium oder Ammonium und von Chlorbaryum, so krystallisirt beim Erkalten das Baryumsalz der Metawolframsäure aus, der Formel $BaW_4O_{13} + 9H_2O$ entsprechend.

Nach Zettnow erhält man das Salz auch durch Auflösen von 42 Thln. des Natriumsalzes $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$, 15 Thln. krystallisirtem Natriumphosphat und 15 cbcm Salzsäure von 1·12 specif. Gew. in 100 cbcm Wasser, Aufkochen und Versetzen mit 9 Thln. gelösten Chlorbaryums. Von dem anfangs ausgeschiedenen weissen Niederschlage wird abfiltrirt und dann zur Krystallisation verdampft.

Die Krystalle sind gross, glänzend, Combinationen eines quadratischen Octaëders mit dem Prisma und der geraden Endfläche. Specifisches Gewicht 4·298 bei 14°. Sie lösen sich reichlich in kochendem Wasser, verlieren aber durch Umkrystallisiren an Schönheit. Von vielem kaltem Wasser werden sie zerlegt, es scheidet sich ein barytreicheres Salz aus.

Vanadinsaures Baryum. — Das metavanadinsaure Baryum, $Ba(VO_3)_2 + H_2O$, entsteht bei Zusatz des entsprechenden Ammoniumsalzes zu Chlorbaryumlösung als anfangs pommeranzengelber, bald weiss werdender Niederschlag (Berzelius, Norblad). Das pyrovanadinsaure Baryum, BaV_2O_7, entspricht dem Calciumsalz. Lässt man die gemischten Lösungen von divanadinsaurem Kalium und Chlorbaryum freiwillig verdunsten, so erhält man gelbe, prismatische Krystalle oder bei sehr langem Stehen unter der Mutterlauge grosse, rothgelbe, monokline Prismen des Salzes $Ba_3V_{10}O_{28} + 19H_2O$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 93, 60.

Baryum und Schwefel.

Wir kennen bis jetzt vier Verbindungen von Baryum mit Schwefel, sie enthalten auf 1 Atom Baryum beziehungsweise 1, 3, 4 und 5 Atome Schwefel. Die letzte ausführliche Untersuchung über dieselben ist von Schöne[1]).

Einfach-Schwefelbaryum.

Formel: BaS. — Moleculargewicht = 169.

Man erhält dies Sulfuret, nach Schöne, wenn man bei Glühhitze über kohlensaures Baryum ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäuregas gehen lässt, wie es beim Durchleiten von Kohlensäuregas durch Schwefelkohlenstoff resultirt. Es ist nicht der Schwefelkohlenstoff allein, welcher die Umwandlung des kohlensauren Baryums in Sulfuret veranlasst, denn Schwefelkohlenstoffdampf wirkt allein sehr wenig ein, sondern es sind die bei der Wechselwirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure in hoher Temperatur entstehenden Zersetzungsproducte (Kohlenoxyd und Schwefel, Kohlenoxysulfid), durch welche die Umwandlung herbeigeführt wird. Der Schwefelkohlenstoffdampf muss überschüssig sein, weil das Baryumsulfuret durch Kohlensäure Zersetzung erleidet. Die Bildung einer geringen Menge Mehrfach-Schwefelbaryum lässt sich kaum verhüten; zu dessen Entfernung erhitzt man schliesslich das Sulfuret in einem Strome Wasserstoffgas. Anstatt des Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäuregas kann auch ein Gemenge von dem ersteren und Wasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas genommen werden, aber jenes Gemenge ist das geeignetste. — Nach Gibbs entsteht das Sulfuret, wenn schwefelsaures Baryum bei Rothgluth der reducirenden Wirkung von Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas ausgesetzt wird, und nach Berzelius wird es durch Glühen von Baryt in einem Strome Schwefelwasserstoffgas erhalten.

Das Einfach-Schwefelbaryum ist weiss, mit einem merklichen Stiche ins Röthliche, in Wasser löslich. An der Luft, namentlich der feuchten, wird es durch deren Sauerstoff und Kohlensäure allmälig zersetzt; es entstehen unterschwefligsaures Baryum, kohlensaures Baryum und Schwefelwasserstoff. Beim Glühen in Wasserdampf verwandelt es sich, unter Entwickelung von Wasserstoff, in schwefelsaures Baryum ($BaS + 4\,H_2O = BaSO_4 + 4\,H_2$), (Lauth[2]).

Zur Darstellung von Schwefelbaryum im Grossen eignen sich die angegebenen Wege nicht. Dazu reducirt man schwefelsaures Baryum durch Glühen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen; der Kohlenstoff führt nicht allein den Sauerstoff des Baryts, sondern auch den der Schwefelsäure als Kohlenoxyd fort:



$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO.$$

[1]) Pogg. Ann. **112**, 193. — [2]) Chem. Centralbl. 1863, 880.

Das so erhaltene rohe Schwefelbaryum ist weiss oder gelblich, oder von beigemengter Kohle schwärzlich und schmeckt kaustisch und schweflig. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Baryumsalze und dient auch zur Bereitung von Barythydrat (Seite 654). Auch in der hydrometallurgischen Kupferdarstellung wird es benutzt, indem man ammoniakalische Kupferlösungen mit Schwefelbaryum fällt und den Niederschlag von Schwefelkupfer und Baryumcarbonat verhüttet (Langsdorf[1]). — Man gewinnt es auf folgende Weise:

Fein pulverisirter, am besten geschlämmter, Schwerspath wird mit $^1/_4$ Kohlenpulver und $^1/_8$ Roggenmehl innig gemengt, das Gemenge, angefeuchtet, in Tiegel gestampft und in diesen, gut bedeckt, bei allmälig gesteigerter Hitze anhaltend und stark geglüht. Sehr zweckmässig gibt man, wenn es die Zeit gestattet, die Tiegel in einen Ziegelofen oder Töpferofen. — Oder man macht aus 1 Theile pulverisirtem Schwerspath, $^1/_4$ Kohlenpulver und $^1/_8$ grobem Roggenmehl mit Wasser einen steifen Teig, formt daraus Kugeln oder Cylinder von $1^1/_2$ Zoll Durchmesser, trocknet dieselben völlig aus, schichtet sie mit Kohlen in einem Windofen, lässt diese sich langsam entzünden und bei starker Hellrothglühhitze abbrennen. Die unterste Kohlenschicht muss $^1/_2$ bis 1 Fuss hoch sein; man wirft glühende Kohlen oben auf, bedeckt, wenn das Ganze in voller Gluth ist, mit Asche und Backsteinen, verschliesst die Züge und lässt sehr langsam erkalten (Liebig). — Für beide Darstellungsmethoden kann das Holzkohlenpulver durch gepulverte fette Steinkohle, das Roggenmehl durch Steinkohlentheer ersetzt werden[2]).

Buchholz hat vorgeschlagen, in Fällen, wo die Gegenwart von Natriumsalzen in der Schmelze nicht hinderlich ist — wenn diese z. B. zur Darstellung von kohlensaurem Baryum verwandt werden soll — das Gemenge durch einen Zusatz von schwefelsaurem Natrium oder Chlornatrium schmelzbar zu machen, weil dann die Reduction des schwefelsauren Baryums zu Schwefelbaryum viel leichter gelingt. Er empfiehlt 4 Thle. Schwerspathpulver, 1 Thl. Kohlenpulver und 1 Thl. Kochsalz oder trocknes schwefelsaures Natrium.

Nach diesem Verfahren operirt Kuczynski im Grossen[3]). Ein inniges und trocknes Gemenge aus 100 Thln. Schwerspath, 15 Thln. Kohle und 200 Thln. Kochsalz wird auf dem Herde eines Flammenofens geschmolzen, bis sich kein Gas mehr entwickelt. In dem Maasse als sich durch das Schmelzen das Volumen des Gemenges im Ofen vermindert, kann man von demselben neue Mengen hinzusetzen. Zu der Zersetzung ist keine sehr hohe Temperatur erforderlich, es genügt, die Masse längere Zeit geschmolzen zu halten. Nach Beendigung des Processes lässt man die Schmelze aus dem Ofen in ein Sandbett laufen, wo sie erstarrt. Der siedend bereitete Wasserauszug aus dieser Schmelze kann dann auf kohlensaures Baryum, durch Einleiten von Kohlensäure, auf Barythydrat, durch Kochen mit Kupferoxyd oder Zinkoxyd, verarbeitet werden. Das Kochsalz bleibt in den Mutterlaugen. Nickles[4]) wendet einen Ofen an, der continuirlichen Betrieb erlaubt und bei dem das Reductionsproduct herausgeschafft werden kann, ohne dass es mit Luft in Berührung kommt.

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1869, 127. — [2]) Vergl. Grüneberg, J. pr. Chem. 60, 168. — [3]) Dingl. p. J. 135, 455. — [4]) Wagn. Jahresber. 1869, 274.

Bei der Einwirkung von Wasser auf Einfach-Schwefelbaryum zeigen sich Eigenthümlichkeiten, welche von H. Rose[1]) aufgeklärt worden sind. Behandelt man das durch Glühen von Schwerspath mit Kohle erhaltene rohe Schwefelbaryum wiederholt mit, zur vollständigen Auflösung des Schwefelbaryums unzureichenden Mengen Wassers, so findet sich in den ersten Auszügen vorzugsweise Baryumsulfhydrat, $Ba(SH)_2$, neben einer geringen Menge Polysulfid, welche, durch Einwirkung der Luft entstanden, die Flüssigkeiten gelb färbt. In den folgenden Auszügen ist Einfach-Schwefelbaryum, BaS, enthalten (oder Baryumsulfhydrat und Barythydrat in solchem Verhältnisse, dass man darin Einfach-Schwefelbaryum annehmen kann, O.), in den späteren Auszügen Einfach-Schwefelbaryum und Barythydrat, in den letzten Auszügen nur Barythydrat.

Das neutrale schwefelsaure Manganoxydul bietet ein einfaches Mittel dar, um dies zu beweisen. Die ersten Auszüge geben damit einen fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, die folgenden geben denselben Niederschlag, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht, die späteren geben einen immer mehr und mehr weissen Niederschlag, weil sich dem Schwefelmangan Manganoxydulhydrat beimengt, die letzten endlich einen rein weissen Niederschlag.

Das Einfach-Schwefelbaryum wird also bei der Behandlung mit Wasser auf angegebene Weise, das ist mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge Wasser, in Barythydrat und Baryumsulfhydrat zersetzt:



$$2\,BaS + 2\,H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2.$$

Behandelt man das Einfach-Schwefelbaryum auf einmal mit der zur Auflösung erforderlichen Menge Wasser, so resultirt eine Lösung, welche mit schwefelsaurem Manganoxydul kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Es fragt sich nun, enthält auch diese Lösung Barythydrat und Sulfhydrat, oder stellt dieselbe eine Lösung von Einfach Schwefelbaryum dar. Diese Frage lässt sich direct schwierig entscheiden, da eine Lösung von Einfach-Schwefelbaryum (BaS) und eine Lösung, worin gleiche Molecüle Barythydrat und Baryumsulfhydrat enthalten sind [$Ba(OH)_2$ und $Ba(SH)_2$], ein ganz gleiches Verhalten zeigen müssen; die darüber vorliegenden Versuche bei den Alkalisulfureten sind schon 1. Abth., S. 587, bei Schwefelwasserstoff besprochen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die verschiedene Löslichkeit des Baryumsulfhydrats und Barythydrats auch einen bedeutenden Einfluss auf die Zersetzung haben, ja dieselbe möglicher Weise bedingen kann.

Wenn ein kochendheiss bereiteter Auszug aus rohem Schwefelbaryum in einem verschlossenen Gefässe erkaltet, so scheiden sich Krystalle aus, welche Barythydrat oder Verbindungen von Baryt mit Baryumsulfuret (Oxysulfurete) sind, das leicht lösliche Baryumsulfhydrat bleibt gelöst. H. Rose erhielt auf diese Weise eine schuppige und eine körnige Krystallisation, von denen die erstere annähernd aus 4 Mol. Baryt, 3 Mol. Einfach-Schwefelbaryum und 58 Mol. Wasser, die letztere aus 1 Mol. Baryt, 1 Mol. Schwefelbaryum und 20 Mol. Wasser bestand. Grosse tafelartige Krystalle, welche sich nach längerer Zeit gebildet hatten, entsprachen der Formel $BaO, 3\,BaS + 28\,aq$. In diesen Oxysulfureten sind die Bestandtheile so lose

[1]) Pogg. Ann. 55, 415.

gebunden, dass beim Umkrystallisiren Barythydrat anschiesst und Sulfhydrat in der Flüssigkeit bleibt.

Wird die Mutterlauge, aus welcher sich die Oxysulfurete abgesondert haben, in einer Retorte concentrirt, so erhält man beim Erkalten körnige Krystalle von wasserhaltigem Schwefelbaryum, BaS + 6 aq.; die davon abgehende Lauge erstarrt schliesslich zu einer krystallinischen Masse von Sulfhydrat.

Dies wasserhaltige Schwefelbaryum entsteht, nach Schöne, immer auch, neben anderen Verbindungen, wenn Schwefelbaryum mit Wasser und weniger als 3 Atomen Schwefel (am besten mit 1 Atom) gekocht und die Lösung im Vacuum verdunstet wird, und beim Verdampfen einer Lösung von Baryumtrisulfid (siehe dies) im Vacuum. Es bildet farblose, nur von anhängender Mutterlauge gelblich gefärbte, sechsseitige Täfelchen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich sind, sich in Alkohol nicht lösen. Das Krystallwasser geht zwischen 100^0 und 350^0 unter theilweiser Zersetzung der Verbindung fort.

Baryumsulfhydrat.

Formel: $Ba(SH)_2$. — Moleculargewicht = 203.

Man erhält das Sulfhydrat in Lösung durch Sättigen von Barytwasser mit Schwefelwasserstoffgas oder durch Einleiten dieses Gases in die Lösung des rohen Schwefelbaryums. Seine Entstehung beim Behandeln des rohen Schwefelbaryums mit wenig Wasser und seine Darstellung aus der Lösung des rohen Schwefelbaryums ist im Vorigen beschrieben worden.

Aus einer durch Eindampfen concentrirten Lösung krystallisirt das Sulfhydrat in vierseitigen Säulen mit Krystallwasser, das beim Erhitzen fortgeht; beim Glühen entweicht Schwefelwasserstoff und Einfach-Schwefelbaryum bleibt zurück. An der Luft verwandelt es sich nach und nach in eine weisse Masse von unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Baryum. In Alkohol ist es unlöslich, leicht löslich in Wasser; aus schwefelsaurem Manganoxydul fällt die Lösung Schwefelmangan unter Entweichen von Schwefelwasserstoff.

Dreifach-Schwefelbaryum.

Formel: BaS_3. — Moleculargewicht = 233.

Man erhält das Trisulfid, nach Schöne (l. c.), als eine gelblichgrüne, gesinterte Masse, wenn man 2 Thle. Einfach-Schwefelbaryum mit 1 Thl. Schwefel zusammenschmilzt und den überschüssigen Schwefel bei einer, 360^0 C. nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt. Bei heftiger Rothgluth verwandelt es sich unter Entweichen von 2 Atomen Schwefel in Einfach-Schwefelbaryum. Es löst sich in grossen Mengen kochenden Wassers zu einer in der Hitze dunkelrothen, beim Erkalten gelblichrothen, alkalischen Flüssigkeit. Beim Eindampfen derselben im Vacuo erhält man zuerst die vorhin erwähnten Krystalle von Einfach-Schwefelbaryum mit

6 Mol. Wasser, dann ein Gemenge von dichroitischen, gelbrothen, nadelförmigen, warzenförmig gruppirten Krystallen, welche wasserhaltiges Tetrasulfid sind, BaS_4, H_2O, und von grösseren, hellorangefarbenen, dichroitischen Prismen, für welche Schöne die Formel $3(BaS, 6H_2O) + (BaS_4, H_2O) + 6H_2O$ aufstellt.

Vierfach-Schwefelbaryum.

Formel: $BaS_4 + H_2O$.

Dies Sulfid resultirt immer, wenn Einfach-Schwefelbaryum mit einer beliebigen Menge Schwefel in Wasser gekocht und die Lösung verdunstet wird. Am besten ist es, auf 1 Mol. Einfach-Schwefelbaryum 3 Atome Schwefel zu nehmen (7 : 4). Seine Entstehung aus Trisulfid ist im Vorigen erwähnt worden. Es krystallisirt in prismatischen Combinationen des rhombischen Systems. Die Krystalle gruppiren sich so, dass die Gruppirungen den Walderdbeeren gleichen. Sie sind in frischem Zustande krebsroth, dichroitisch, werden beim Liegen nach und nach orangegelb. Bei Abschluss der Luft halten sie sich unverändert. Wasser, namentlich heisses, löst sie leicht; sie lassen sich umkrystallisiren. In Alkohol sind sie unlöslich. Beim allmäligen Erhitzen bis auf 300^0 entweichen Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel und es bleibt Trisulfid zurück (Schöne).

Fünffach-Schwefelbaryum.

Diese nur in wässeriger Lösung bekannte Verbindung erhält man, nach Berzelius, dessen Angaben von Schöne bestätigt wurden, durch Kochen einer Lösung von Einfach-Schwefelbaryum mit Schwefel oder von Baryumsulfhydrat mit Schwefel. Im letzteren Falle wird Schwefelwasserstoff entwickelt. Aus der gesättigten Lösung krystallisiren zunächst freier Schwefel und Tetrasulfid, und in der davon bleibenden Mutterlauge sind Baryum und Schwefel in dem Verhältnisse von 1 : 5 enthalten. Versucht man die Flüssigkeit durch Eindampfen zu concentriren, so scheidet sich das fünfte, nur sehr lose gebundene Atom Schwefel in octaëdrischen Formen aus. Die Lösung des Pentasulfids ist im Stande, noch etwas Schwefel aufzulösen.

Baryum und Selen.

Das Seleniet, $BaSe$, ist durch Einwirkung von Wasserstoff auf selenigsaures Baryum bei Glühhitze, oder durch Glühen dieses Salzes mit Kohlenpulver, Auslaugen der Masse u. s. w. zu erhalten. Es löst sich leicht im Wasser und zersetzt sich dabei in analoger Weise wie das Schwefelbaryum.

Baryum und Phosphor.

Wenn man auf wasserfreien Baryt, der in einem Kölbchen zum Glühen erhitzt ist, kleine Stückchen Phosphor wirft, oder über die glühende Erde Phosphordämpfe leitet, so resultirt eine braune Masse, ein Gemenge von Phosphorbaryum und phosphorsaurem Baryum. Beim Uebergiessen mit Wasser gibt das Phosphorbaryum Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaures Baryum (siehe Phosphorcalcium).

Zur quantitativen Bestimmung des Baryums.

Baryum, resp. Baryt, werden in ihren Verbindungen als schwefelsaures oder kohlensaures Baryum bestimmt, das heisst, man behandelt die Verbindungen so, dass schwefelsaures oder kohlensaures Baryum entstehen, und berechnet aus der resultirenden Menge des einen oder andern die Menge des Baryums oder Baryts. 100 schwefelsaures Baryum = 65·665 Baryt und 58·798 Baryum; 100 kohlensaures Baryum = 77·665 Baryt und 69·543 Baryum.

Einige specielle Anwendungen des Verfahrens mügen zur Erläuterung Platz finden. Alle Verbindungen des Baryums, aus denen bei der Einwirkung von Schwefelsäure der mit dem Metalle oder dem Oxyde verbundene Körper in flüchtiger Verbindung abgeschieden wird, erhitzt man mit concentrirter, oder mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure und verjagt schliesslich den Ueberschuss der Schwefelsäure. Es hinterbleibt schwefelsaures Baryum; Chlorbaryum, Brombaryum, Jodbaryum u. s. w., die Baryumsalze mit flüchtigen Säuren (richtiger mit Säuren, deren Säurehydrate flüchtig sind) lassen sich auf diese Weise analysiren.

Aus den Lösungen der in Wasser oder in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löslichen Baryumverbindungen kann durch Schwefelsäure schwefelsaures Baryum gefällt werden. Man führt die Fällung möglichst heiss aus, damit das schwefelsaure Baryum sich feinpulverig ausscheide, sammelt dasselbe auf einem Filter, wäscht es gut aus, trocknet es mit dem Filter und verbrennt dies so, dass schwefelsaures Baryum und die Asche des Filters bleiben. Das Gewicht der letzteren wird abgezogen. Wie bei dem Verbrennen des Filters verfahren wird, ist 1. Abth., S. 197 beschrieben. Es ist immer rathsam, das im Tiegel erhaltene schwefelsaure Baryum mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu befeuchten, einzutrocknen und nochmals zu glühen. Sollte nämlich durch Einwirkung der Filterkohle auf das Schwefelsäuresalz etwas Schwefelbaryum entstanden sein, so wird dies dadurch in schwefelsaures Baryum umgewandelt. Man beachte für die Fällung des schwefelsauren Baryums, dass Säuren und verschiedene Salze, namentlich salpetersaures Ammonium, seine Löslichkeit erhöhen, und dass Metaphosphorsäure die Fällung beeinträchtigt (S. 674).

Aus den Lösungen der in Wasser löslichen Baryumverbindungen lässt sich durch kohlensaures Ammonium kohlensaures Baryum fällen. Man

nimmt zur Fällung eine Lösung von kohlensaurem Ammonium, zu welcher etwas Ammoniakflüssigkeit gesetzt ist, und fällt warm oder lässt die Flüssigkeit nach der Fällung in der Wärme stehen. Das auf das Filter gebrachte kohlensaure Baryum wird wie das schwefelsaure Baryum geglüht. Die Behandlung mit Schwefelsäure fällt natürlich weg.

Aus Verbindungen des Baryts mit organischen Säuren entsteht beim Glühen unter Zutritt der Luft kohlensaures Baryum.

Sind die auf die eine oder andere Weise zu analysirenden Baryumverbindungen wasserhaltig, so wird das Wasser entweder direct bestimmt, durch Erhitzen ausgetrieben, wenn dies geschehen kann, ohne dass die Verbindungen dabei weitere Zersetzung erleiden, oder man findet es aus dem Verluste, aus der Differenz. Ist man über die atomistische Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung sicher, so berechnet man, für die letztere Bestimmungsweise, aus der Menge des gefundenen Baryums oder Baryts die Menge des mit denselben verbundenen Körpers. Hat man z. B. im wasserhaltigen Jodbaryum die Menge des Baryums ermittelt (durch Eindampfen mit Schwefelsäure), so lässt sich daraus die Menge des Jods mit Sicherheit berechnen, da das Jodbaryum unzweifelhaft der Formel BaJ_2 entspricht. Das Wasser ergibt sich also aus der Differenz zwischen dem Gewichte des angewandten wasserhaltigen Jodbaryums und dem berechneten Gewichte des wasserfreien Jodbaryums.

Von den Alkalimetallen wird das Baryum durch Schwefelsäure oder kohlensaures Ammonium getrennt. Die Trennung von den Erzmetallen und Erdmetallen ist dieselbe, wie sie bei Calcium angegeben.

Vom Calcium kann man das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure trennen, namentlich wenn wenig Baryum von viel Calcium getrennt werden soll. Man versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absetzen und bestimmt das niedergefallene schwefelsaure Baryum. Im Filtrate und Waschwasser wird das Calcium durch Ammoniak und oxalsaures Ammonium gefällt. Man kann auch, falls ein Gemisch von schwefelsaurem Baryum und Calcium vorliegt, dieselben durch wiederholtes Behandeln mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium in gelinder Wärme trennen. Das schwefelsaure Calcium geht in Lösung und in dieser lässt sich aller Kalk durch oxalsaures Ammonium fällen. Auch die bei Strontium beschriebene Methode von H. Rose zur Trennung von Strontium und Calcium kann zur Trennung von Baryum und Calcium angewandt werden.

Von Strontium, auch von Calcium oder von beiden Elementen lässt sich das Baryum durch Kieselflusssäure trennen, da nur das letztere Metall mit dieser ein unlösliches Salz bildet. Die nicht zu verdünnte, neutrale oder schwach saure Lösung wird mit frisch bereiteter oder in einer Guttapercha-Flasche aufbewahrt gewesener Kieselflusssäure im Ueberschusse versetzt, ein Drittel des Gesammtvolums an Weingeist von 95 Procent hinzugefügt und das abgeschiedene Kieselfluorbaryum nach 12 Stunden auf ein bei 100^0 getrocknetes Filter abfiltrirt, mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und bei 100^0 getrocknet und gewogen. 100 Kieselfluorbaryum entsprechen 49·1 Baryum oder 54·84 Baryt. Die als solche gegebenen oder durch Fällung abgeschiedenen Sulfate von Baryum, Strontium und Calcium lassen sich durch zwölfstündiges Digeriren mit einer

nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammonium trennen. Durch diese werden die Schwefelsäuresalze von Calcium und Strontium in Kohlensäuresalze übergeführt, während das Baryumsulfat unverändert bleibt:



$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Wenn man daher die Flüssigkeit von dem Niederschlage trennt, diesen vollständig auswäscht, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt, und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, so werden die Carbonate von Calcium und Strontium gelöst, während das Baryumsulfat zurückbleibt. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Sulfate mit einer Lösung von 3 Thln. Kaliumcarbonat (nicht Natriumcarbonat) und 1 Thl. Kaliumsulfat (oder mehr) einige Zeit kocht; auch dadurch werden nur die Sulfate des Calciums und Strontiums in Carbonat übergeführt.

Die früher angegebene Methode der Trennung von Baryum und Strontium durch dichromsaures Kalium ist nur zur qualitativen Trennung, nicht zur quantitativen Bestimmung geeignet.

Aus dem Gewichtsverluste, den ein Gemenge von kohlensaurem Baryum und kohlensaurem Strontium oder Calcium beim Glühen durch Entweichen der Kohlensäure erleidet, oder aus dem Gewichte der zurückbleibenden Oxyde kann die relative Menge Baryum und Strontium resp. Calcium, oder die relative Menge der Kohlensäuresalze berechnet werden (vergl. S. 646). Da das kohlensaure Baryum die Kohlensäure nur bei sehr hoher Temperatur entlässt, so ist es gerathen, die Kohlensäure durch Schmelzen mit Boraxglas auszutreiben (siehe Kohlensäure). Das kohlensaure Baryum hinterlässt 77·6 Proc. Baryt, das kohlensaure Strontium 70·17 Proc. Strontian, das kohlensaure Calcium 56·0 Proc. Kalk; die Differenz ist also nur zwischen Baryum- und Calciumcarbonat so bedeutend, dass genaue Resultate erwartet werden können.

Metalle der Magnesiumgruppe.

Diese Gruppe umfasst die Elemente Beryllium [1]), Magnesium, Zink, Cadmium. Das specifische Gewicht derselben nimmt, wie in den anderen Gruppen, mit steigendem Atomgewicht zu:

	Beryllium	Magnesium	Zink	Cadmium
Specifisches Gewicht . .	1·64	1.75	6·9 [2])	8·54 [3])
Atomvolum	5·6	13·8	9·4	13·0
Atomgewicht	9·1	23·94	64·9	111·6,

während das Atomvolum anfangs wächst, dann bei Zink fällt und darauf wieder zunimmt.

Die Metalle dieser Gruppe sind, wie die der alkalischen Erden, zweiwerthig, ihre Oxyde und Chloride haben daher die Zusammensetzung:



BeO, MgO, ZnO, CdO,
$BeCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$.

Höhere Oxydations- oder Chlorstufen bilden dieselben nicht. Die Metalle zersetzen das Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur, lösen sich aber leicht in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung. Sie besitzen lebhaften Metallglanz, sind dehnbar und walzbar und bei hoher Temperatur flüchtig. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit grossem Glanze. Die Oxyde und Sulfide sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, die Sulfate in Wasser leicht löslich (Unterschied von den alkalischen Erden), die Nitrate ebenfalls, die Carbonate und Phosphate in Wasser unlöslich. Die krystallisirten Salze sind meistens isomorph und die Sulfate bilden mit den Alkalisulfaten schön krystallisirende, isomorphe Doppelsalze von der Formel $RSO_4, R'_2SO_4 + 6H_2O$, wenn R ein Metall dieser Reihe, R' ein Alkalimetall ist.

---

[1]) Bezüglich dieses Elementes vergl. S. 693. — [2]) Im gehämmerten Zustande 7·15, Atomvolum = 9·1. — [3]) Im gehämmerten Zustande 8·65, Atomvolum = 12·9.

Beryllium.

Literatur: Vauquelin, Scher. J. **1**, 341, 590. — Klaproth, dessen Beiträge **3**, 215 und 221. — Ekeberg, Sv. Vet. Ak. Handbuch 1802, 68. — Berzelius, Schw. J. **15**, 296; Pogg. Ann. **8**, 187. — Wöhler, Pogg. Ann. **13**, 577. — C. G. Gmelin, Pogg. Ann. **50**, 175. — v. Schaffgotsch, Pogg. Ann. **50**, 183. — Awdejew, Pogg. Ann. **56**, 101. — Weeren, Pogg. Ann. **92**, 91. — Debray, Ann. chim. phys. [3] **44**, 5. — G. Scheffer, Ann. Chem. Pharm. **109**, 144. — Joy, Sill. Am. J. [2] **36**, 83; J. pr. Chem. **92**, 229. — Klatzo, J. pr. Chem. **106**, 227. — Marignac, Ann. chim. phys. [4] **30**, 45. — Atterberg, Sv. Vet. Ak. Handbuch 1873, **12**, No. 5. — Ofers, Sv. Vet. Ak. Förh. 1875, No. 7; Bull. soc. chim. [2] **24**, 358. — J. E. Reynolds, Phil. Mag. [5] **3**, 38; Chem. News **42**, 273. — Nilson und Pettersson, Deutsch. chem. Ges. Ber. **11**, 381 und 906; Wiedem. Ann. **4**, 554; Deutsch. chem. Ges. Ber. **13**, 1451. — Nilson, Deutsch. chem. Ges. Ber. **13**, 2035. — Lothar Meyer, das. **13**, 576; **13**, 1780. — B. Brauner, Deutsch. chem. Ges. Ber. **11**, 872; **14**, 53.

Zeichen Be. — Atomgewicht = 9·1 (wenn Be zweiwerthig), oder 13·65, wenn Be dreiwerthig).

Das Beryllium findet sich in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff und zwar nicht sehr häufig und nicht sehr verbreitet. Das am häufigsten vorkommende Mineral, in welchem das Oxyd, die Beryllerde, enthalten ist, ist der Beryll. Derselbe besteht aus Beryllerde, Thonerde und Kieselsäure ($3BeO, Al_2O_3, 6SiO_2$) und es gehört zu demselben der Smaragd. Die anderen Mineralien, in denen Beryllerde vorkommt, wie Phenakit, Be_2SiO_4, Euklas, $H_2BeAl_2Si_2O_{10}$, Chrysoberyll, BeO, Al_2O_3, Leucophanit, Meliphanit, Helvit, Danalit, sind sehr selten (siehe Beryllerde und kieselsaures Beryllium). Auch viele Gadolinite, der Erdmannit, Alvit, Muromontit, Sipylit, enthalten etwas Beryllium. — Vauquelin erkannte im Jahre 1797 in dem Beryll eine bis dahin unbekannte Erde und nannte sie *Glucine* (Süsserde, Glycinerde), wegen des süssen Geschmacks ihrer Salze. In Frankreich hat die Erde diesen Namen behalten, in Deutschland ist er, sehr zweckmässig, durch den Namen Beryllerde verdrängt worden. In Frankreich wird auch das Metall der Erde nicht Beryllium, sondern Glycinium genannt (Zeichen: G).

Das Metall.

Wöhler zuerst reducirte das Beryllium aus dem Chloride durch Kalium, auf dieselbe Weise, wie das Magnesium aus dessen Chloride erhalten wird. Das so dargestellte Metall war ein dunkelgraues Pulver, das unter dem Polirstahle Metallglanz annahm, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert blieb, aber in derselben, und namentlich in Sauerstoffgas, zum Rothglühen erhitzt, mit glänzendem Lichte zu Beryllerde verbrannte. Auch in Schwefeldampf und in Chlorgas erhitzt verbrannte es zu Sulfid und Chlorid. Es zersetzte weder kaltes noch heisses

Wasser; concentrirte und verdünnte Säuren lösten es unter Bildung von Salzen, auch Kalilauge löste es unter Entwickelung von Wasserstoffgas, indem Beryllerde entstand.

Später erhielt Debray das Metall in compacten Kugeln. Er liess Natrium auf den Dampf von Chlorberyllium wirken, der ihm durch einen Strom Wasserstoffgas zugeführt wurde. Das Natrium und das Chlorid befanden sich in kleinen, aus einem Gemenge von Thonerde und Kalk geformten Nachen in einer Glasröhre. Die Reduction erfolgte unter Freiwerden bedeutender Hitze; nachdem sie beendet war, fand sich an der Stelle des Natriums in den Nachen eine voluminöse schwärzliche Masse, welche aus Kochsalz und glänzenden Blättchen, auch wohl Kügelchen des Metalls bestand und welche, unter Zusatz von Kochsalz in einem Tiegel geschmolzen, Kugeln des Metalls lieferte, die durch Wasser von dem Salze zu befreien waren.

In neuerer Zeit ist das Beryllium von Nilson und Pettersson[1]) durch Erhitzen von Chlorberyllium mit Natrium im geschlossenen Eisentiegel erhalten worden. Dieselben verfuhren folgendermaassen. Ein massiver Cylinder aus weichem Eisen wurde auf der Drehbank ausgebohrt, so dass aus demselben ein hohler Cylinder mit sehr starken Wänden (etwa 3 cm) entstand, der mit einer eisernen Schraube luftdicht verschlossen werden konnte. In demselben wurde geschmolzenes Chlorberyllium eingegossen und darauf ein cylindrisch gegossenes Stück Natrium gelegt. Die Mengen von Chlorberyllium und Natrium waren so gewählt, dass von den letzteren ein geringer Ueberschuss vorhanden war. Darauf wurde der massive, eiserne Schraubendeckel, welcher mit übergreifenden genau auf den Cylinder passenden Kanten versehen war, erwärmt aufgeschraubt, wodurch ein vollständiger Luftabschluss erreicht wurde, und danach der ganze Apparat in einem Windofen bis zur Rothgluth erhitzt. Beim Oeffnen des Apparats fand sich das reducirte Beryllium als ein Gewebe glänzender, mikroskopischer Krystalle in dem oberen Theile des eine weisse Masse bildenden geschmolzenen Chlornatriums. Der eiserne Cylinder war bei der angewandten Temperatur unversehrt geblieben, bei Weissgluth wurden jedoch die Wände desselben angegriffen und im unteren Theile der Schmelze fand sich eine schwere, krystallinische Legirung von Beryllium mit Eisen, vom specifischen Gewichte 4·837. Die Analyse ergab, dass die Zusammensetzung der Berylliumkrystalle war:

Kieselsäure	0·99	Proc.
Eisen	2·08	„
Beryllerde	9·84	„
Beryllium	87·09	„
	100·00	Proc.

Durch Elektrolyse des Chlorberylliums lässt sich das Beryllium nicht erhalten, da Chlorberyllium den Strom nicht leitet (Nilson und Pettersson).

Das von Debray dargestellte Metall war weiss und hatte das specifische Gewicht 2·1. Es liess sich kalt hämmern und ausplatten.

[1]) Dieselben erhielten nach Debray's Verfahren nur ein sehr unreines, stark mit Silicium und Aluminium verunreinigtes Beryllium. Sie geben aber irrthümlich an, dass Debray Nachen von Porcellan oder Platin angewandt habe und scheinen daher auch solche benutzt zu haben.

Sein Schmelzpunkt lag unter dem des Silbers. Das von Nilson und Pettersson erhaltene Metall von oben angegebener Zusammensetzung hatte ein specifisches Gewicht von 1·91 bei 9⁰, woraus sich für das reine Metall ein specifisches Gewicht von 1·64 berechnet. Die specifische Wärme des Berylliums ist nach Reynolds jedoch für ein Metall von zweifelhafter Reinheit 0·642, nach Nilson und Pettersson für reines Metall zwischen 0⁰ und 46·3⁰ = 0·3959 bis 0·3980, zwischen 0⁰ und 100⁰ = 0·4242 bis 0·4250, zwischen 0⁰ und 214⁰ = 0·4749 bis 0·4751, zwischen 0⁰ und 300⁰ = 0·5060 (vergl. unten [1]). Das chemische Verhalten zeigte sich in mehrfacher Hinsicht verschieden von dem Verhalten des von Wöhler dargestellten Metalles, was sich, zum Theil wenigstens, durch die grosse Zertheilung des letzteren erklären lässt. Doch war das Verhalten des nach Debray und nach Nilson und Pettersson dargestellten Berylliums das nämliche. Es konnte in der oxydirenden Löthrohrflamme und selbst in Sauerstoffgas erhitzt werden, ohne unter Feuererscheinung zu verbrennen; es überzog sich mit einer dünnen Schicht Oxyd und diese hinderte die weitere Oxydation. In Schwefeldampf erhitzt, entstand nicht Schwefelberyllium. Mit Chlor verband es sich bei mässig erhöhter Temperatur; in einem lebhaften Strome des Gases wurde es dabei rothglühend. Auch mit Jod verband es sich bei Dunkelrothglühhitze, aber ohne bemerkbare Wärmeentwickelung. Mit Silicium gab das Metall sehr leicht eine harte, glänzende Verbindung; deshalb müssen Nachen und Tiegel aus Porcellan bei seiner Bereitung ausgeschlossen werden. Nach mehreren Schmelzungen in Porcellan hatte das Metall bis zu 20 Procent Silicium aufgenommen. Das Wasser wurde von dem Metalle selbst nicht bei heller Rothglühhitze zersetzt. Auf Chlorwasserstoffgas wirkte das Metall schon bei mässiger Hitze zersetzend und zwar unter Freiwerden von Wärme; enthielt das Metall Silicium, so entstand zugleich Chlorsilicium. Wässerige Salzsäure, selbst verdünnte, löste das Metall leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas; war Silicium vorhanden, so blieb dieses im Graphitzustande zurück. Verdünnte und concentrirte Schwefelsäure wirkten wie Salzsäure, aber Salpetersäure, auch concentrirte heisse Säure, löste es nur schwierig. Von Ammoniakflüssigkeit wurde es nicht gelöst, wohl aber sehr leicht von Kalilauge.

Das Spectrum des Berylliums (vermittelst des elektrischen Funkens erhalten) zeigt nur wenig Linien, und zwar im Blau und Indigoblau, die nach Thalèn [2]) bei 4571 und 4488·5 liegen.

Das Aequivalent des Berylliums ist nach den älteren Bestimmungen von Berzelius = 4·95; von Awdejew = 4·71, von Weeren = 4·62 und nach den neueren von Klatzo = 4·59. Diese Bestimmungen wurden sämmtlich durch Analyse von Berylliumsulfat ausgeführt. Debray erhielt durch Verbrennung von oxalsaurem Beryllium die Zahlen 4·61 bis 4·71. Zuletzt ist das Aequivalent von Nilson und Pettersson bestimmt worden, ebenfalls durch Analyse von Berylliumsulfat, und zwar von sehr schön krystallisirtem, wasserhaltigem Salze, $BeSO_4 + 4H_2O$ oder $Be_2(SO_4)_3 + 12H_2O$, das aus ganz reinem, sublimirtem Berylliumchlorid erhalten war. Sie fanden dasselbe im Mittel von vier Versuchen zu 4·552 (O = 8) oder 4·542 (O = 7·98).

---

[1]) Eine frühere Bestimmung ergab die specifische Wärme zwischen 0⁰ und 100⁰ = 0·4079. — [2]) Ann. chim. phys. [4] 18, 239; vergl. 2. Abth., S. 18, Anm. 2.

Das Atomgewicht ist nach diesen Zahlen entweder 9·114 (abgekürzt 9·1), resp. 9·2, wenn man das Beryllium zweiwerthig annimmt, oder 13·65 resp. 13·8, wenn man dasselbe als dreiwerthiges Element betrachtet. Die Bestimmung der specifischen Wärme nach Reynolds führt zur ersten, die von Nilson und Pettersson zur zweiten Annahme, da das Product der Reynold'schen Zahl in 9·1 (9·1 × 0·642) = 5·84, das der von Nilson und Pettersson (zwischen 0° und 100°) in 13·65 (13·65 × 0·425) = 5·80 ist, beides Zahlen, die nahe gleich 6 sind, wie es das Gesetz von Dulong und Petit verlangt [1]). Von diesen Bestimmungen gebührt aber der zweiten jedenfalls das grössere Vertrauen, da das angewandte Beryllium von genau bekannter Zusammensetzung war und die Einzelnheiten des Verfahrens angegeben sind. Der Annahme der Dreiwerthigkeit des Berylliums steht jedoch die Stellung dieses Elementes im periodischen Systeme entgegen. Ein Element mit dem Atomgewichte 13·65 müsste in der (horizontalen) Reihe (1. Abth., Einl. S. *117*)

Si = 7·01,	(Be = 9·1),	Bo = 11,	C = 11·97,	N = 14
Na = 23,	Mg = 24,	Al = 27·3,	Si = 28,	P = 31

zwischen C und N stehen, wohin aber ein dreiwerthiges, metallisches, ziemlich schwer schmelzbares Element nicht passt, während das Beryllium mit dem Atomgewichte 9·1 als Anfangsglied der Magnesiumreihe (verticale Reihe) seinen geeigneten Platz hat. Die Annahme, dass die specifische Wärme des Berylliums, ähnlich wie die des Bors, Siliciums und Kohlenstoffs, mit der Temperatur veränderlich sei und dass bei genügend hoher Temperatur dieselbe so gross werde, dass das Product derselben in 9·1 eine Zahl nahe gleich 6 ergäbe, haben Nilson und Pettersson widerlegt. Wie schon oben angegeben, ist nach ihren Bestimmungen die specifische Wärme zwischen 0° und 100° = 0·4250, zwischen 0° und 300° = 0·5054, die specifische Wärme nimmt also etwas zu, jedoch nicht mehr wie die des Eisens, und lange nicht in dem Maasse, wie die des Bors, Kohlenstoffs, Siliciums. Lothar Meyer hat dagegen Folgendes eingewendet: Die specifische Wärme derjenigen Elemente, für welche die Regel von Dulong und Petit unbestreitbare Gültigkeit besitzt, wächst mit steigender Temperatur entweder dieser proportional oder etwas rascher, so dass die Zunahme der specifischen Wärme für eine bestimmte Temperatursteigerung, z. B. für einen Grad, entweder stets sich gleich bleibt oder mit Erhöhung der Temperatur grösser und grösser wird; die Elemente Bor, Kohlenstoff und Silicium, welche bei Mitteltemperatur der Regel von Dulong und Petit nicht gehorchen, zeigen ebenfalls anfangs mit steigender Temperatur eine Zunahme (und zwar eine sehr grosse) der specifischen Wärme, dieselbe wird aber kleiner und kleiner und endlich sehr klein bei den Wärmegraden, innerhalb welcher das Element die Regel von Dulong und Petit erfüllt. Ganz in dieser Weise aber verhält sich zwischen 0° und 300° das Beryllium. Danach ist es Lothar Meyer unzweifelhaft, dass dies Element das Atomgewicht 9·1 besitzt und in die Magnesiumreihe gehört.

Bei Annahme des Berylliums als dreiwerthiges Element würden die Verbindungen desselben denjenigen des Aluminiums entsprechen (Be_2Cl_6, Al_2Cl_6, Be_2O_3, Al_2O_3), und in der That haben viele Chemiker das Beryl-

[1]) Das Product von 9·1 in 0·425 würde nur gleich 3·86, also viel zu klein sein.

lium in eine Reihe mit Aluminium gestellt. Es ist nicht zu verkennen, dass die Berylliumverbindungen mit denen des Aluminiums einige Aehnlichkeit haben, doch ist im Ganzen die Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Magnesiumgruppe eine grössere. Gegen die Zugehörigkeit des Berylliums zu der Aluminiumgruppe spricht: Die Beryllerde bildet keine Alaune. — Die Beryllerde bildet mit Kohlensäure ein neutrales Salz, auch basische Salze, welche weit beständiger sind als die, welche die Thonerde bildet; Beryllerdehydrat nimmt sogar Kohlensäure aus der Luft auf. — Kohlensaures Beryllium bildet mit kohlensaurem Ammonium und kohlensaurem Kalium Doppelsalze. — Chlorberyllium bildet mit Chlornatrium und Chlorkalium keine Doppelsalze, wie es das Chloraluminium thut. Nach Carnelley [1]) spricht auch der hohe Schmelzpunkt des Chlorberylliums für die Formel $BeCl_2$.

Zu Gunsten der Formel Be_2O_3 für die Beryllerde wird das Folgende vorgebracht: Die Beryllerde kann in Krystallen in Form der Thonerde (des Korunds) erhalten werden. Dagegen lässt sich anführen, dass auch Zinkoxyd in derselben Form auftritt. — Die Beryllerde wird durch starkes Glühen den Säuren schwieriger zugänglich. Dagegen kann gesagt werden, dass dies bei Weitem nicht in dem Maasse der Fall ist wie bei der Thonerde, und dass auch stark geglühte Magnesia und Zinkoxyd schwieriger von Säuren gelöst werden. — Die Beryllerde, mit kohlensaurem Natrium geglüht, treibt, wie die Thonerde, Kohlensäure aus diesem aus. — Aus den Lösungen der Berylliumsalze wird durch Kochen derselben mit kohlensaurem Baryum Beryllerdehydrat gefällt. — Aus einer mit essigsaurem Natrium vermischten, verdünnten Lösung von Chlorberyllium wird durch Kochen die Beryllerde abgeschieden. — Gegenwart von Salmiak in der Lösung eines Berylliumsalzes hindert nicht, dass durch Ammoniakflüssigkeit Beryllerdehydrat aus derselben gefällt wird. — Schwefelsaures Beryllium entlässt bei Glühhitze die Schwefelsäure vollständig (schwefelsaures Zink entlässt sie auch). — Die Beryllerde bildet mit Schwefelsäure und Salpetersäure lösliche basische Salze. Die Flüchtigkeit des Chlorberylliums ist kein Grund zur Annahme der Formel Be_2Cl_6, denn auch das Chlormagnesium ist flüchtig und lässt sich wie das Chloraluminium darstellen.

Hervorzuheben ist noch, dass nach Cahours [2]) durch Erhitzen von Quecksilberäthyl mit Beryllium auf 130° ein Berylliumäthyl, $Be(C_2H_5)_2$, entsteht. Dasselbe bildet eine an der Luft rauchende, sich schon beim gelinden Erwärmen an der Luft entzündende Flüssigkeit, die bei 185 bis 188° siedet. Leider hat Cahours keine Dampfdichtebestimmung ausgeführt, die definitiv über die Valenz des Berylliums entscheiden würde. Das Berylliumpropyl, $Be(C_3H_7)_2$, bildet eine an der Luft rauchende, sich aber nicht von selbst entzündende Flüssigkeit, die bei 244 bis 246° siedet.

Nach Nilson bildet das Beryllium ein Uebergangsglied zwischen den Metallen der Aluminiumgruppe und den seltenen Gadolinit- und Ceritmetallen (Cer, Lanthan, Didym u. s. w.) — Wir haben im Folgenden das Beryllium zwar in eine Reihe mit Magnesium, Zink, Cadmium gestellt, führen aber bei jeder Verbindung auch die Formel an, welche derselben bei Annahme von trivalentem Beryllium zukommen würde.

---

[1]) Phil. Mag. [5] 8, 305, 368, 461. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1873, 520.

Beryllium und Sauerstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Berylliums mit Sauerstoff bekannt, das

Berylliumoxyd.

Beryllerde.

Formel: BeO oder B_2O_3. — Moleculargewicht 25·1 oder 75·3. — In 100 Be = 36·25, O = 63·75.

Dass die Beryllerde in dem Beryll vorkommt, ist schon oben gesagt worden, eben so, dass das Mineral wesentlich ein Doppelsilicat von Beryllerde und Thonerde ist. Die nicht ausgezeichnet gefärbten, undurchsichtigen Stücken desselben können in beträchtlicher Menge erhalten werden, z. B. von Limoges, und dienen zur Darstellung der Beryllerde. Die in schöngrünen Krystallen auftretende, seltene Varietät des Berylls ist der werthvolle Edelstein Smaragd; die farblosen oder bläulichgrünen Krystalle des Berylls heissen Aquamarin. Die durchsichtigen, blauen, gelben, rosenrothen, grünen Varietäten bilden den edlen, die durchscheinenden den gemeinen Beryll. Die Krystallform desselben ist hexagonal, wie es die Figuren 148, 149 u. 150 zeigen. Ausser in dem Beryll findet sich

Fig. 148.

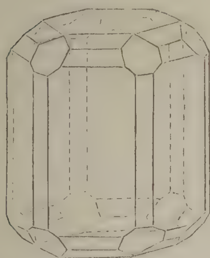


Fig. 149.

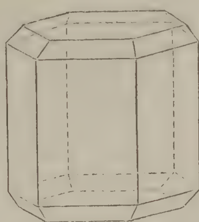
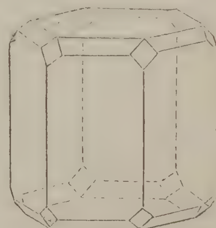


Fig. 150.



Beryllerde hauptsächlich noch im Phenakit, Euklas und Chrysoberyll (siehe kieselsaure Beryllerde und Thonerde-Beryllerde).

Der Beryll enthält durchschnittlich ungefähr 67 Proc. Kieselsäure, 17 Proc. Thonerde, 12·5 bis 13 Proc. Beryllerde; ausserdem etwas Eisenoxyd, Kalk und Magnesia. Er lässt sich nicht durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen, wird aber, wenn er hinreichend fein gepulvert ist, durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig aufgeschlossen, so dass dann die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise, nämlich durch Zersetzen der Schmelze mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne u. s. w. fortgeschafft werden kann. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung sind, wenn Salzsäure zur Zersetzung der Schmelze angewandt wurde, begreiflich Chloride von Aluminium, Beryllium, Eisen,

Calcium und Magnesium enthalten. Ammoniakflüssigkeit fällt aus der Lösung Hydrate von Beryllerde, Thonerde und Eisenoxyd; dadurch werden also Calcium und Magnesium (Kalk und Magnesia) beseitigt. Da Beryllerdehydrat sich in mehr als einer Hinsicht ganz anders verhält als die beiden anderen Hydrate, z. B. in einer Lösung von kohlensaurem Ammonium löslich ist, von heisser Salmiaklösung unter Entwickelung von Ammoniak zu Chlorid gelöst wird, so sollte man meinen, es könne die Trennung des Thonerde- und Eisenoxydhydrats von dem Beryllerdehydrat keine Schwierigkeit machen. Dem ist indess nicht so, vollständige Trennung ist nicht leicht zu bewerkstelligen, weil die drei Hydrate, namentlich aber Thonerdehydrat und Beryllerdehydrat, wenn sie zusammen vorhanden sind, ein anderes Verhalten zeigen, als jedes einzelne derselben zeigt. Bei der unten folgenden speciellen Anleitung zur Verarbeitung des Berylls auf Beryllerde wird sich dies herausstellen. Wenn man den Beryll durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium aufgeschlossen und die Schmelze durch Schwefelsäure zersetzt hat, behufs der Abscheidung der Kieselsäure, so krystallisirt aus der von der Kieselsäure abfiltrirten, von überschüssiger Schwefelsäure freien Lösung, wenn sie durch Eindampfen hinreichend concentrirt ist, Alaun aus. Dadurch lässt sich ein sehr bedeutender Theil der Thonerde beseitigen; die Beryllerde bleibt in der Mutterlauge; sie bildet keinen Alaun.

Das älteste Verfahren zur Verarbeitung des Berylls war das folgende. Der höchst fein gepulverte Beryll wird mit kohlensaurem Kalium in heftigem Feuer geschmolzen. Joy[1]) sagt, dass ein Gemenge aus 1 Thl. Beryll und 2 Thln. kohlensaurem Kalium bei Rothglühhitze leicht schmelze, es dürfte indess doch gerathener sein, mindestens 3 Thle. kohlensaures Kalium anzuwenden. Die Schmelze wird in Wasser aufgeweicht, durch Salzsäure zersetzt und die saure Flüssigkeit zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Den trocknen Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, dann gibt man Wasser hinzu, erwärmt und filtrirt die Lösung von der Kieselsäure ab. Aus der Lösung fällt man durch Ammoniakflüssigkeit Hydrate der Beryllerde, der Thonerde und des Eisenoxyds (siehe oben) und wäscht dieselben sorgfältig aus. Noch vollkommen feucht behandelt man dieselben längere Zeit hindurch mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium; das Beryllerdehydrat wird gelöst, Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat bleiben zurück. Aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung scheidet sich bei anhaltendem Kochen kohlensaures Beryllium aus, aber da die Ausscheidung unter heftigem Stossen erfolgt und auch nicht leicht vollständig, so ist es rathsamer, die Lösung unter Erwärmen mit Salzsäure anzusäuern und durch Ammoniakflüssigkeit oder Schwefelammonium Beryllerdehydrat aus derselben zu fällen.

Es wurde schon oben angedeutet, dass die Trennung des Thonerdehydrats und Eisenoxydhydrats von dem Beryllerdehydrat durch kohlensaures Ammonium eine unvollständige sei. Man wusste allerdings schon früher, dass mit dem Beryllerdehydrat etwas Eisenoxydhydrat in Lösung gehen könne und empfahl, dies durch ein wenig Schwefelammonium aus der ammoniakalischen Lösung fortzuschaffen, aber erst Weeren, Hof-

[1]) J. pr. Chem. 92, 232.

meister und Joy erkannten, dass auch Thonerdehydrat mit dem Beryllerdehydrat gelöst werde[1]). Zur Entfernung der Thonerde macht Hofmeister[2]) die ammoniakalische Lösung der beiden Erden sauer, entfernt die Kohlensäure durch Erwärmen, fällt die Erden durch Ammoniakflüssigkeit und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag abermals mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium, aber mit einer geringeren Menge, als zur ersten Behandlung genommen wurde. Es leuchtet ein, dass durch Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens es möglich sein wird, die Thonerde vollständig zu beseitigen, aber wahrscheinlich bleibt bei dem Thonerdehydrat etwas Beryllerdehydrat zurück.

Anstatt die durch Ammoniakflüssigkeit gefällten Hydrate von Beryllerde, Thonerde und Eisenoxyd mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium zu behandeln, kann man dieselben auch in Salzsäure lösen und diese Lösung in eine warme, concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammonium eintröpfeln, unter fortwährendem Umrühren, und dies Verfahren hält Joy für besser.

Es war, wenn ich nicht irre, Scheffer, welcher zuerst den sehr zweckmässigen Vorschlag machte, den grössten Theil der Thonerde als Alaun zu entfernen, und Joy hat diesen Vorschlag mit Vortheil befolgt. Nach diesem wird die durch Schmelzen des Berylls mit kohlensaurem Kalium erhaltene Masse nach dem Erkalten durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt (sie muss durch und durch gelatinös werden), zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure und um die Kieselsäure unlöslich zu machen, hinreichend erhitzt und die Kieselsäure dann wie gewöhnlich abgeschieden. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft, bis eine Salzkruste entsteht, dann 24 Stunden lang, oder länger, die Mutterlauge zum Auskrystallisiren des Alauns (auch wohl schwefelsauren Kaliums) hingestellt, und das Abwaschwasser der Krystalle nochmals eingedampft, um eine zweite Krystallisation von Alaun zu erhalten. Die nunmehr von den Krystallen abgegebene und abgespülte Flüssigkeit, welche nur noch kleine Mengen von Thonerde enthält, wird filtrirt und in eine warme, gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammonium gegossen, mit welcher man den entstehenden Niederschlag mehrere Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen lässt. Was dabei ungelöst bleibt, wird nochmals mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium behandelt. In den Filtraten ist, nach Früherem, die Beryllerde enthalten, die, wie angegeben, daraus gewonnen wird. Joy hat gefunden, dass die Behandlung mit kohlensaurem Ammonium nicht zu lange fortgesetzt werden darf (er sagt, nicht über 10 Tage), weil sich sonst kohlensaures Beryllium (oder kohlensaures Ammonium-Beryllium?) ausscheide, und Klatzo bestätigt dies.

Wenn man den bei der Verarbeitung des Berylls durch Ammoniakflüssigkeit erhaltenen Niederschlag der Hydrate von Beryllerde, Thonerde und Eisenoxyd mit Natronlauge behandelt, so löst diese das Beryllerdehydrat und Thonerdehydrat und lässt Eisenoxydhydrat ungelöst. Auf diese Weise lässt sich das letztere beseitigen, was in manchen Fällen zweckmässig sein kann. Die alkalische Lösung wird angesäuert und mit

---

[1]) Weeren (J. pr. Chem. 62, 301) gibt an, dass sich bis 58 Proc. Thonerde löse, was mit den Erfahrungen Anderer nicht übereinstimmt; er verwirft aber deshalb dies Scheidungsverfahren gänzlich. — [2]) J. pr. Chem. 76, 3.

Ammoniakflüssigkeit gefällt; der Niederschlag ist jetzt Beryllerdehydrat und Thonerdehydrat, eisenfrei.

Berzelius empfiehlt zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde, die verschiedene Wirkung der Hydrate der beiden Erden auf heisse Salmiaklösung zu benutzen. Beryllerdehydrat zersetzt nämlich heisse oder siedende Salmiaklösung; es entsteht Berylliumchlorid und Ammoniak entweicht, Thonerdehydrat hat diese zersetzende Wirkung nicht. Man soll also das Gemenge der beiden Hydrate mit Salmiaklösung kochen oder digeriren, bis die Entwickelung von Ammoniak aufhört; das Beryllerdehydrat wird gelöst, das Thonerdehydrat bleibt zurück. Weeren [1]) sagt, dass allein dieses Scheidungsverfahren zuverlässige Resultate gebe, man müsse aber die Salzsäurelösung der beiden Erden mit sehr concentrirter Salmiaklösung vermischen, dann durch Ammoniakflüssigkeit die Erden als Hydrate fällen und hierauf lange genug kochen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Hofmeister [2]) empfiehlt das Verfahren nicht, die Flüssigkeit stosse beim Kochen bedeutend, das Thonerdehydrat setze sich unvollständig ab, werde durchsichtig gelatinös und löslich in Salmiaklösung. Joy [3]) fand das Verfahren gut, wenn dabei alle Vorsichtsmaassregeln beobachtet würden; man müsse lange digeriren und die Lösung dürfe nicht zu verdünnt und nicht zu concentrirt sein. Was die von Hofmeister beobachtete Löslichkeit des Thonerdehydrats in siedender Salmiaklösung betrifft, so ist dieselbe auch von Otto beobachtet, aber nicht auffallend gefunden, nämlich dadurch erklärt, dass jede Salmiaklösung bei anhaltendem Kochen sauer wird. Kubel konnte durch Kochen von Thonerdehydrat mit Salmiaklösung keine Thonerde in Lösung bringen, auch wenn die Lösung sauer geworden war.

Ganz vorzügliche Resultate will Scheffer [4]) nach einem von Debray angedeuteten Verfahren erhalten haben. Die Mutterlauge von auskrystallisirtem Alaun (siehe oben) wird mit dem sechsfachen bis achtfachen Volumen Wasser verdünnt und zwei bis drei Tage lang mit einer gewogenen Menge granulirtem Zink digerirt. Dadurch wird alle Thonerde als basisches Schwefelsäuresalz abgeschieden. In dem etwas angesäuerten Filtrate wird schwefelsaures Kalium gelöst, auf 1 Gewichtstheil des gelösten Zinks $1^1/_4$ Gewichtstheile des Salzes, und eingedampft, so weit, dass der grösste Theil des Zinks als schwefelsaures Kalium-Zink auskrystallisirt. Die von dem Doppelsalze abgegossene Flüssigkeit wird mit essigsaurem Natrium in hinreichender Menge versetzt und der Rest des Zinks durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird, nach Neutralisation mit Ammoniakflüssigkeit, Beryllerdehydrat durch Schwefelammonium gefällt.

Wesentlich nach der Methode von Scheffer und Joy verfuhren Nilson und Pettersson bei der zu ihren Untersuchungen über metallisches Beryllium nöthigen Beryllerde. Gepulverte, unedle Smaragde wurden mit Kalium-Natriumcarbonat in grossen Graphitkugeln in der Hitze des Porcellanofens aufgeschlossen, die Thonerde durch Krystallisation als Alaun grösstentheils entfernt, die Beryllerde durch Ammoniumcarbonat aufgenommen und durch Kochen der Lösung wieder gefällt. Diese Ope-

---

[1]) J. pr. Chem. **62**, 302. — [2]) Das. **76**, 2. — [3]) Das. **92**, 232. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 146.

ration mehrmals wiederholt lieferte eine Beryllerde, welche ausser Spuren von Calcium keine anderweitigen Verunreinigungen enthielt.

Ausser der Methode des Aufschliessens des Berylls durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium sind noch andere Methoden zum Aufschliessen in Vorschlag gebracht worden. Sie sind theils umständlicher, theils kostspieliger. Debray empfiehlt, das Mineral mit Kalk zu schmelzen; die Schmelze geht leicht durch den Tiegel und die grosse Menge Kalk, welche man in die Flüssigkeit bringt, ist lästig. Der letztere Vorwurf ist auch einem von Scheffer empfohlenen Verfahren zu machen: Erhitzen des Berylls mit Flussspath und Schwefelsäure, wobei begreiflich alle Kieselsäure entfernt wird, Fluorsilicium entweicht. Ist Fluorkalium billig zu haben, so kann dies sehr vortheilhaft zum Aufschliessen angewandt werden. Wenn man 1 Thl. Beryll mit 3 Thln. Fluorkalium zusammen schmilzt und die Schmelze mit Schwefelsäure digerirt, so resultirt eine kieselsäurefreie Masse, aus deren hinreichend concentrirter Lösung die Thonerde als Alaun auskrystallisirt. Sehr gut wird auch der Beryll durch Schmelzen mit dem dreifachen Gewichte Bleiglätte aufgeschlossen; das Verfahren ist umständlicher und kostspieliger, da die Schmelze mit Salpetersäure zersetzt werden muss.

Auch zur Scheidung der Thonerde von der Beryllerde sind ausser den oben angeführten Methoden noch andere empfohlen worden; sie haben sich nicht bewährt [1]). Es gehört dazu die Methode von Berthier: Lösen der Hydrate in schwefliger Säure und Kochen der Lösung, wodurch sich basisches Thonerdesalz ausscheiden soll. Die Ausscheidung enthält beträchtliche Mengen von Beryllerde (Böttinger, Weeren, Joy), ferner die Methode von Gmelin: Lösen der Hydrate in Kalilauge, Verdünnen der Lösung und Kochen, wodurch die Beryllerde, nicht die Thonerde, ausgeschieden werden soll. Es bleibt stets Beryllerde in Lösung (Weeren, Joy). Ferner die Methode von H. Rose: Behandeln der kalten Lösungen der Salze der beiden Erden mit kohlensaurem Baryum, wodurch nur die Thonerde gefällt werden soll. Es fällt auch die Beryllerde mit nieder (Weeren, Joy).

Die Beryllerde wird bei der Abscheidung aus dem Beryll, wie wir gesehen haben, entweder als Kohlensäuresalz oder als Hydrat erhalten; beide hinterlassen geglüht Beryllerde. Die Erde ist ein lockeres, weisses Pulver von 3·08 oder nach Nilson und Pettersson [2]) 3·016 specifischem Gewichte. Die specifische Wärme ist nach den letztgenannten Chemikern = 0·2471. Sie erhärtet nicht wie die Thonerde durch stärkeres Glühen, wird aber doch dadurch den Lösungsmitteln schwieriger zugänglich. Nach H. Rose [3]) verwandelt sie sich im Porcellanofenfeuer in eine Masse, die, unter dem Mikroskope betrachtet, aus schönen, ausgebildeten Krystallen besteht, regulären, sechsseitigen Prismen, wie es scheint, ähnlich dem Korund. Das specifische Gewicht war dann 3·02. Auch Ebelmen [4]) und Debray [5]) erhielten sie in solchen Krystallen; Ebelmen durch mehrtägiges Schmelzen von Kieselsäure und Beryllerde mit kohlensaurem Kalium und Behandeln der Schmelze mit schwacher Säure und Kalilauge,

---

[1]) Joy a. a. O. hat alle Methoden des Aufschliessens und der Scheidung geprüft und kritisch beleuchtet. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 1461. — [3]) Pharm. Centralbl. 1848, 486. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 213. — [5]) Ann. de chim. **44**, 15.

auch durch anhaltendes Schmelzen der Erde mit Borsäure; Debray durch starkes Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Beryllium und schwefelsaurem Kalium und durch Glühen des Doppelsalzes von kohlensaurem Beryllium und kohlensaurem Ammonium. Wird der Erde die Formel Be_2O_3 gegeben, so sind das Molecularvolumen und die Molecularwärme derselben nahe gleich denen der Thonerde, indem die betreffenden Zahlen für Beryllerde 24·97 und 18·61, für Thonerde 25·76 und 18·78 sind (H. Rose, Ebelmen, Nilson und Pettersson).

In Wasser ist die Beryllerde ganz unlöslich, sie reagirt deshalb nicht alkalisch. Von Säuren wird sie gelöst, um so schwieriger, je stärker sie geglüht war. Nach Debray löst sie sich in siedender concentrirter Schwefelsäure unter allen Umständen gleich leicht. Schmilzt man sie mit zweifach schwefelsaurem Kalium, so resultirt eine in Wasser lösliche Masse. Alkalilauge wirkt auf die geglühte Erde nur wenig, aber schmilzt man die Erde mit Alkalihydrat, so geht bei Behandlung der Schmelze mit Wasser Beryllerde in Lösung (Joy). Beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali treibt sie Kohlensäure aus (Debray). Ammoniakflüssigkeit und eine Lösung von kohlensaurem Ammonium lösen die Erde nicht bemerkbar. Mit Kobalt befeuchtet und geglüht wird die Erde nicht blau.

Das Berylliumhydroxyd oder Beryllerdehydrat, wie es aus Lösungen der Berylliumsalze durch Ammoniakflüssigkeit gefällt wird, ist gelatinös, gleicht dem Thonerdehydrate. Es wird aber beim Trocknen weiss pulverig und wird dabei die Kohlensäure der Luft nicht ausgeschlossen, so nimmt es bemerkbar Kohlensäure auf. Nach Schaffgotsch enthält das Hydrat neben Schwefelsäure und Kalk getrocknet 48·75 Proc. Wasser, wonach es $3\,Be(OH)_2 + H_2O$ oder $Be_2(OH)_6 + H_2O$ zusammengesetzt sein würde. Atterberg fand in dem lufttrocknen Niederschlage 69·24 Proc. H_2O, entsprechend $3\,Be(OH)_2 + 7\,H_2O$ oder $Be_2(OH)_6 + 7\,H_2O$, in dem bei 100^0 getrockneten Niederschlage 42·75 Proc. H_2O, entsprechend $Be(OH)_2$ oder $Be_2(OH)_6$. Auch nach Weeren ist das heiss mit Ammoniakflüssigkeit gefällte und das aus alkalischer Lösung durch Kochen abgeschiedene Hydrat, wenn es anhaltend bei 100^0 getrocknet wurde, nach der Formel $Be(OH)_2$ oder $Be_2(OH)_6$ zusammengesetzt. Das Hydrat wird von Säuren, welche lösliche Salze damit bilden, leicht gelöst, besonders in feuchtem, gelatinösem Zustande. Auch Alkalilauge und eine Lösung von kohlensaurem Ammonium lösen es, namentlich in frisch gefälltem, gelatinösem Zustande. Lösungen von kohlensaurem Natrium und Kalium können es ebenfalls lösen (Debray). Die Lösung in Kalilauge lässt beim Kochen Beryllerdehydrat fallen, vollständig aber nur bei einem gewissen Grade der Verdünnung (Schaffgotsch). Aus der Lösung in kohlensaurem Ammonium scheidet sich beim Erhitzen basisches Kohlensäuresalz aus. Das Hydrat entlässt das Wasser schon bei mässigem Erhitzen.

Die Salze, welche die Beryllerde mit den Säuren bildet, die Berylliumsalze, sind farblos, wenn die Säure farblos ist. Das Chlorid, das Schwefelsäuresalz, Salpetersäuresalz, Oxalsäuresalz sind löslich, das Kohlensäuresalz und Phosphorsäuresalz sind unlöslich, das letztere ist in Phosphorsäure löslich. Die löslichen Salze schmecken süss, schwach zusammenziehend und reagiren sauer. Beim Glühen verlieren die Salze der Sauerstoffsäuren die Säure vollständig, wenn diese nicht feuerbeständig ist. Das Chlorid ist flüchtig, sublimirbar.

Das Verhalten der Lösungen der Berylliumsalze gegen die allgemeinen Reagentien ergibt sich zum Theil schon aus dem Verhalten des Hydrats; es ist das folgende:

Kalilauge und Natronlauge fällen aus den Lösungen weisses, gelatinöses Hydrat, im Uebermaasse des Fällungsmittels leicht löslich. Wird die Lösung hinreichend mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Hydrat wieder aus (Unterschied von Aluminiumsalzen).

Ammoniakflüssigkeit fällt ebenfalls Hydrat, im Uebermaase unlöslich. Vorhandensein von Salmiak verhindert die Fällung nicht. Wird die salmiakhaltige, gefällte Flüssigkeit anhaltend erhitzt oder gekocht, so wird das Hydrat wieder gelöst (Unterschied von Aluminiumsalzen).

Kohlensaures Kalium und Natrium fällen weisses Kohlensäuresalz, das in grossem Uebermaasse des Fällungsmittels löslich ist, aber schwierig.

Kohlensaures Ammonium fällt Kohlensäuresalz, im Uebermaasse des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich (Unterschied von Aluminiumsalzen).

Schwefelammonium fällt Beryllerdehydrat.

Phosphorsaures Natrium fällt weisses Phosphorsäuresalz. Oxalsaures Ammonium oder Kalium bewirkt keine Fällung.

Man erkennt, dass auf die Lösungen der Berylliumsalze, oder was dasselbe, auf die Lösungen der Beryllerde in Säuren, Alkalilauge und Ammoniakflüssigkeit in gleicher Weise wirken, wie auf Lösungen von Aluminiumsalzen, dass aber die Wirkung des kohlensauren Ammoniums eine sehr unterscheidende ist. Schon dadurch wird es unmöglich, Beryllerde und Thonerde mit einander zu verwechseln. Aber, wie sich aus Vorstehendem und Früherem ergibt, unterscheiden sich die beiden Erden auch noch in anderer Hinsicht vielfach. Ich erinnere nur daran, dass schwefelsaures Beryllium keinen Alaun bildet und dass Beryllerde, mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, nicht blau wird.

Berylliumsalze.

Chlorberyllium, Berylliumchlorid. — Formel: $BeCl_2$ oder Be_2Cl_6. — Moleculargewicht = 80·1 oder 240·3. — In 100: Be = 11·4, Cl = 88·6.

Das Chlorid ist flüchtig, so dass es beim Erhitzen oder bei seiner Bildung in höherer Temperatur sublimirt. Es bildet sich durch directe Verbindung von Beryllium und Chlor bei mässig erhöhter Temperatur (S. 692). Zur Darstellung des Chlorids dient dasselbe Verfahren, welches zu der des Siliciumchlorids, Titanchlorids, Chromchlorids angewandt wird (2. Abth., S. 938); man mengt Beryllerde mit der Hälfte des Gewichts feinem Kohlenpulver, bildet aus dem Gemenge, durch Zusatz von Oel oder Theer, einen Teig, formt aus diesem Kugeln oder Cylinder und glüht diese in einem gut bedeckten Tiegel. Die schwarze Masse wird dann in einer Porcellanröhre bei starker Glühhitze einem Strome trocknen Chlorgases ausgesetzt (a. a. O.). Das Chlorid sublimirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die da, wo die Temperatur hinreichend hoch ist, zu einer dichten, krystallinischen Masse zusammenschmelzen. Der Schmelzpunkt des Chlorides

liegt nach Carnelley und Carleton-Williams[1]) zwischen 585 und 617°. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, selbst unter Zischen.

Eine Lösung des Chlorids erhält man natürlich am bequemsten durch Auflösen von Beryllerde in Salzsäure. Wird diese Lösung, oder die Lösung des wasserfreien Chlorids, in der Wärme verdampft, so geht Salzsäure weg und es scheidet sich basisches Chlorid aus, das annähernd der Formel $BeCl_2, BeO$ oder (Be_2Cl_6, Be_2O_3) entspricht; lässt man aber die Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle, welche nach Awdejew der Formel $BeCl_2 + 4H_2O$ oder $Be_2Cl_6 + 12H_2O$ entsprechen und anscheinend monokline Tafeln bilden (Atterberg). Freie Salzsäure in der Lösung begünstigt die Krystallisation. Die Krystalle geben beim Erhitzen Salzsäure aus und hinterlassen basisches Chlorid.

Verbindungen des Chlorberylliums mit Chlornatrium und Chlorkalium (wie sie das Chloraluminium bildet) konnte weder Debray durch Destillation des Gemenges der einfachen Salze, noch Welkow[2]) aus der wässerigen Lösung erhalten.

Mit Aether zusammengebracht bildet sich unter Erhitzen eine dicke Flüssigkeit, die sich nur wenig in dem überstehenden Aether löst. Nach einiger Zeit bilden sich grosse, hexagonale Prismen der Formel: $BeCl_2, 2(C_4H_5)_2O$ (oder $Be_2Cl_6, 6(C_2H_5)_2O$).

Bromberyllium und Jodberyllium entsprechen dem Chloride und gleichen diesem. Wöhler erhielt beide in farblosen Nadeln durch Erhitzen von Beryllium in Bromdampf und Joddampf; das Jodid stellte auch Debray auf directem Wege dar (Seite 692). Wahrscheinlich lässt sich das Bromid auch auf dieselbe Weise erhalten, wie das Chlorid. Der Schmelzpunkt des Bromids liegt nach Carnelley und Williams (a. a. O.) wie der des Chlorids zwischen 585 und 617°. Das Jodid wird nach Debray bei mässigem Erhitzen sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft zersetzt. Lösungen von Bromid und Jodid sind durch Auflösen von Beryllerdehydrat (frisch gefälltem) in wässeriger Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure darzustellen. Aus der Lösung in Bromwasserstoffsäure sollen Krystalle von wasserhaltigem Bromid erhalten werden können (Berthemot[3]).

Fluorberyllium. — Beryllerdehydrat wird leicht von Flusssäure zu Fluorberyllium gelöst. Die Lösung gibt beim Eindampfen in gelinder Wärme eine durchsichtige, gummiähnliche Masse, welche bei 100° C. milchweiss wird, indem sie Wasser verliert, in höherer Temperatur sich aufbläht, aber dann noch vollkommen löslich in Wasser ist (Berzelius).

Wenn man zu einer Lösung von Fluorberyllium (von Beryllerdehydrat in Flusssäure) eine Lösung von Fluorkalium gibt, so scheidet sich, nach Berzelius, das Doppelfluorid Fluorberylliumkalium, $BeFl_2, 2KFl$ oder $Be_2Fl_6 + 6KFl$ (Kalium-Berylliumfluorid, K_2BeFl_4 oder $K_6Be_2Fl_{12}$) in kleinen, glänzenden Schuppen aus. Es ist in heissem Wasser weit löslicher als in kaltem, aus einer kochenden Lösung in grösseren,

---

[1]) Chem. Soc. J. 1880, **1**, 125. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 805. — [3]) Ann. chim. phys. **44**, 394.

schuppigen Krystallen zu erhalten. Marignac erhielt es in dünnen, sechsseitigen Blättchen des rhombischen Systems. Awdejew stellt es durch Lösen betreffender Mengen von kohlensaurem Kalium und Beryllerdehydrat in Flusssäure und Verdampfen der Lösung dar, aber Klatzo[1]) konnte es auf diese Weise nicht erhalten, sondern bekam ein Gemenge von zwei verschiedenen Doppelfluoriden. Marignac erhielt aus einer Lösung des Salzes, welche viel überschüssiges Fluorberyllium enthielt, das Salz $BeFl_2, KFl$ oder $Be_2Fl_6, 3KFl$. Auch mit Fluornatrium lassen sich die entsprechenden Doppelsalze erhalten.

Chlorsaures Beryllium. — Eine Lösung von Beryllerde in Chlorsäure zersetzt sich nach Atterberg beim Eindampfen.

Ueberchlorsaures Beryllium, $Be(ClO_4)_2 + 4H_2O$ oder $Be_2(ClO_4)_6 + 12H_2O$. — Das Salz wird durch Wechselzersetzung von überchlorsaurem Baryum und schwefelsaurem Beryllium erhalten und bildet lange, sehr zerfliessliche Nadeln, die bei 100° Dämpfe von Ueberchlorsäure entwickeln (Atterberg, Marignac).

Bromsaures Beryllium bildet nach Marignac ein zerfliessliches Gummi.

Jodsaures Beryllium zeigt dieselben Eigenschaften.

Ueberjodsaures Beryllium. — Das Salz $Be_3(JO_5)_2 + 11H_2O$ oder $Be_2(JO_5)_2 + 11H_2O$ krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Beryllium in wässeriger Ueberjodsäure in rectangulären Tafeln und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, ohne sich zu lösen, in unlösliches basisches und lösliches saures Salz, das beim Abdampfen als glasartige Masse hinterbleibt. In Salpetersäure ist es leicht löslich. Setzt man zu der Mutterlauge, aus der sich das Salz mit $11H_2O$ ausgeschieden hat, basisch schwefelsaures Beryllium, so entsteht ein Niederschlag von $Be_3(JO_5)_2 + 13H_2O$ als unlösliches Krystallpulver (Atterberg).

Schwefligsaures Beryllium. Nur in Lösung gekannt; durch Lösen von Beryllerdehydrat in schwefliger Säure zu erhalten. Die Lösung wird, nach Berthier, durch Kochen nicht zersetzt, während die Lösung von schwefligsaurer Thonerde die Thonerde als basisches Salz fallen lässt. Dass das hierauf gegründete Scheidungsverfahren der Thonerde von Beryllerde unbrauchbar ist, wurde früher (Seite 699) gesagt. Nach Atterberg erhält man auch beim Verdampfen der Lösung von Beryllerde in schwefliger Säure neben Schwefelsäure keine Krystalle. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich ein dicker Syrup aus.

Schwefelsaures Beryllium. — Wird Beryllerdehydrat oder kohlensaures Beryllium in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung aber noch etwas sauer gelassen, so gibt dieselbe beim freiwilligen Verdampfen, oder nach dem Concentriren in der Wärme und Erkaltenlassen, grosse Quadratoctaëder von wasserhaltigem neutralem Salze, $BeSO_4 + 4H_2O$ oder $Be_2(SO_4)_3 + 12H_2O$. In 100: Beryllerde 14·22, Schwefelsäure 45·15, Wasser 40·63. Das specifische Gewicht der Krystalle ist

---

[1]) J. pr. Chem. **106**, 230.

nach Topsoë 1·725. Dasselbe Salz scheidet Weingeist aus der erwähnten Lösung als krystallinisches Pulver aus, dessen heiss bereitete Lösung beim Erkalten ebenfalls ausgebildete Krystalle liefert (Awdejew, Debray, Klatzo). Das Salz schmeckt sauer und etwas süss. Es ist sehr löslich in Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur löst Wasser etwa ein gleiches Gewicht des Salzes; siedendes Wasser löst eine unbeschränkte Menge; freie Schwefelsäure macht das Salz weniger löslich, ebenso Weingeist, der es seinem Wassergehalte entsprechend in grösserer oder geringerer Menge löst. — Beim Erhitzen schmilzt das Salz im Krystallwasser und hinterlässt wasserfreies Salz; bei Dunkelrothglühhitze wird dies zersetzt; es bleibt Beryllerde zurück.

Aus einer stark sauren Lösung erhielt Klatzo[1]) durch Verdunsten derselben über Schwefelsäure bei 18 bis 25° C., erst kleine, büschelförmig gruppirte, gypsähnliche Prismen eines basischen Salzes und dann grosse, monokline Prismen von neutralem Salze mit grösserem Wassergehalte, nämlich $BeSO_4 + 7 H_2O$ oder $Be_2(SO_4)_3 + 21 H_2O$.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Beryllium mit Beryllerdehydrat oder kohlensaurem Beryllium digerirt, so werden basische Salze gebildet, die gelöst bleiben, wenn die Lösung concentrirt ist. Als Berzelius die Lösung des neutralen Salzes mit kohlensaurem Beryllium kochte, so lange noch Kohlensäure entwich, gab die concentrirte Lösung beim Eindampfen eine gummiähnliche Masse, nach ihm drittelsaures Salz, Be_3SO_6 $(= 3 BeO, SO_3)$ oder $(BeO)_2SO_4$ $(= Be_2O_3, SO_3)$. Wurde die concentrirte Lösung mit viel Wasser verdünnt, so schied sich aus derselben ein weisses Pulver aus, nach ihm sechstelsaures Salz, Be_9SO_{12} $(= 9 BeO, SO_3)$ oder Be_6SO_{12} $(= 3 Be_2O_3, SO_3)$, und dann gab die davon abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen halbsaures Salz, Be_2SO_8 $(= 2 BeO, SO_3)$ oder $Be_4S_3O_{15}$ $(= 2 Be_2O_3, 3 SO_3)$, als gummige Masse. Nach Debray ist das ausgeschiedene weisse Pulver, nach sorgfältigem Auswaschen, Beryllerdehydrat. Eine Lösung des neutralen Salzes löst Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas; ist die Lösung verdünnt, so entsteht, nach Debray, halbsaures Salz, ist sie concentrirt und wird anhaltend gekocht, so bildet sich ein basischeres Salz und dann erfolgt beim Verdünnen mit Wasser Ausscheidung von Beryllerdehydrat. Auf dies Verhalten gründet sich die oben (S. 698) erwähnte Trennung der Thonerde von der Beryllerde; die Lösung des Schwefelsäuresalzes der ersteren liefert nämlich unter allen Umständen bei der Einwirkung von Zink unlösliches basisches Salz.

Es ist schon mehrfach gesagt worden, dass das schwefelsaure Beryllium mit schwefelsaurem Kalium keinen Alaun bildet, aber es gibt ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Beryllium, das Awdejew zuerst darstellte. Es wird nach demselben erhalten, wenn man eine gemischte Lösung von 14 schwefelsaurem Kalium und 15 krystallisirtem schwefelsaurem Beryllium in gelinder Wärme verdampft, und entspricht der Formel $K_2SO_4 + BeSO_4 + 2$ aq. oder $3 K_2SO_4 + Be_2(SO_4)_3 + 6$ aq. Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser wenig löslich, mehr löslich, aber träge, in heissem Wasser. Klatzo gibt an, dass er bei den Versuchen, das Doppelsalz nach dem Verfahren von Awdejew darzustellen, stets nur Gemenge von schwefelsaurem Kalium und schwefel-

[1]) J. pr. Chem. **106**, 233.

saurem Beryllium erhalten habe; erst als er die Lösung bei — 2 bis — 3° C. habe verdunsten lassen, seien Krystalle des Doppelsalzes entstanden. Er fand 3 resp. 9 Mol. Wasser in demselben. Debray erhielt ein Doppelsalz, $2 K_2SO_4, BeH_2(SO_4)_2 + 4 H_2O$ oder $6 K_2SO_4, Be_2H_6(SO_4)_6 + 12 H_2O$, als krystallinisches Pulver, indem er zu einer gemischten concentrirten Lösung der beiden Salze Schwefelsäure gab, wodurch es sogleich ausgeschieden wurde. Auch Atterberg erhielt das Salz in ähnlicher Weise.

Klatzo [1]) hat sich bemüht, Doppelsalze aus schwefelsaurem Beryllium und den Schwefelsäuresalzen der Magnesiagruppe darzustellen, so mit schwefelsaurem Magnesium selbst und mit den Schwefelsäuresalzen von Zinkoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kupferoxyd u. s. w., und glaubte auch isomorphe Mischungen erhalten zu haben. Marignac und Atterberg widerlegten jedoch Klatzo's Angaben.

Selenigsaures Beryllium. — Durch Zusatz von selenigsaurem Natrium zu wässerigem Berylliumsulfat entsteht ein Niederschlag, der sich anfangs beim Umrühren wieder löst, zuletzt aber bleibt. Dieser hat, nach Nilson, die Zusammensetzung $5 BeO, 2 SeO_2, 10 H_2O$ (oder $5 Be_2O_3, 6 SeO_2, 30 H_2O$), nach Atterberg $7 BeO, 3 SeO_2, 14 H_2O$. Beim Behandeln dieses Salzes mit 63 Proc. seines Gewichtes Selendioxyd und Wasser bei 60° bis zur Lösung und Verdampfen erhält man das neutrale Salz, $BeSeO_3 + 2 H_2O$ (oder $Be_2(SeO_3)_3 + 6 H_2O$) in kugeligen Massen. Wendet man einen Ueberschuss von Selendioxyd an, so entstehen die sauren Salze, $3 BeO, 5 SeO_2, 3 H_2O$, $BeO, 2 SeO_2, H_2O$, $3 BeO, 7 SeO_2, 5 H_2O$ und $BeO, 3 SeO_2, 2 H_2O$, wovon wohl die ersten drei Salze mit einander identisch sein dürften (nämlich $BeO, 2 SeO_2, H_2O$ zusammengesetzt). Ausserdem sind noch die basischen Salze, $2 BeO, SeO_2, 4 H_2O$ und $3 BeO, 2 SeO_2, 6 H_2O$ von Atterberg dargestellt.

Selensaures Beryllium, $BeSeO_4 + 4 H_2O$ oder $Be_2(SO_4)_3 + 12 H_2O$, wird durch Verdampfen der wässerigen Lösung von Beryllerde in Selensäure in farblosen, rhombischen Krystallen vom specifischen Gewichte 2·029 erhalten. Trotzdem das Berylliumsulfat tetragonal krystallisirt, lassen sich doch isomorphe Mischungen desselben mit dem Seleniat erhalten. Diese krystallisiren tetragonal, wenn sie auf 1 Atom Selen 7·33 oder mehr Atome Schwefel enthalten, rhombisch, wenn der Gehalt an Schwefel weniger als 4 Atome auf 1 Atom Selen beträgt (Topsoë).

Salpetersaures Beryllium. — Das neutrale Salz ist leicht löslich in Wasser, sogar zerfliesslich, deshalb schwierig krystallisirt zu erhalten; auch leicht löslich in Weingeist. Ordway [2]), welcher eine Lösung des Salzes durch Wechselzersetzung aus schwefelsaurem Beryllium darstellte, erhielt beim Verdampfen derselben zerfliessliche Krystalle, von denen er sagt, dass sie ungefähr der Formel $Be(NO_3)_2 + 3$ aq. oder $Be_2(NO_3)_6 + 9$ aq. entsprochen hätten. Die Krystalle entliessen bei anhaltendem Erhitzen im Dampfbade die Hälfte der Salpetersäure; das zurückbleibende basische (halbsaure) Salz, eine dicke, durchsichtige Masse, war in Wasser löslich. Durch unvollständige Zersetzung des neutralen Salzes, in Lösung, mit-

---

[1]) J. pr. Chem. **106**, 236. — [2]) Ebend. **76**, 22.

telst Ammoniakflüssigkeit soll ein lösliches drittelsaures Salz entstehen. Basisches Salz wird auch gebildet, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes mit Beryllerdehydrat digerirt. Bei 200 bis 250° C. entlässt das salpetersaure Beryllium alle Salpetersäure, es bleibt Beryllerde zurück (Joy).

Phosphorsaures Beryllium. — Das neutrale orthophosphorsaure Salz, $Be_3(PO_4)_2 + 6 H_2O$ oder $BePO_4 + 3 H_2O$, entsteht nach Atterberg durch Fällen von schwefelsaurem Beryllium mit gewöhnlichem Natriumphosphat, wobei der Niederschlag erst zuletzt bleibend wird. Nach Scheffer[1]) entsteht durch Fällung von Berylliumnitrat mit phosphorsaurem Natrium einfach saures Phosphat, $BeHPO_4 + 3 H_2O$. Bei 100° entweichen daraus 2 Mol. H_2O. Letzteres Salz wird nach Atterberg durch Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von Beryllerde in Phosphorsäure als anfangs halbflüssige, erst allmälig fest und körnig werdende Masse erhalten. Nach Scheffer erhält man durch Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des einfach sauren Salzes in möglichst wenig Phosphorsäure eine gummige Masse von der Zusammensetzung $5 BeO, 2 P_2O_5, 8 H_2O$. Versetzt man die Lösung eines Beryllerdesalzes mit überschüssigem phosphorsaurem Ammonium, so entsteht ein schleimiger Niederschlag, der beim Auflösen in Salzsäure, vorsichtigem Zusatz von Ammoniak, höchstens bis zur neutralen Reaction und Erhitzen bis zum Sieden dicht und krystallinisch wird. Er bildet nach dem Trocknen ein leichtes lockeres Pulver, welches beim Glühen Ammoniak und Wasser verliert und pyrophosphorsaures Beryllyum, $Be_2P_2O_7$, hinterlässt (C. Rössler[2]). Danach war das nicht geglühte Salz phosphorsaures Beryllium-Ammonium, $BeNH_4PO_4$.

Aus einer Lösung von einfach phosphorsaurem Beryllium in Salpetersäure wurden beim Eindampfen zur starken Syrupsconsistenz geringe Mengen schöner kleiner Krystalle erhalten, welche Beryllerde, Phosphorsäure, Salpetersäure und Wasser enthielten. Sie konnten nicht in genügender Menge gewonnen werden.

Pyrophosphorsaures Beryllium. — Den weissen, pulverigen Niederschlag, welcher in einer Lösung von salpetersaurem Beryllium durch pyrophosphorsaures Natrium hervorgebracht wird, fand Scheffer nach der Formel $Be_2P_2O_7 + 5 H_2O$ oder $2 Be_2O_3, 3 P_2O_5 + 15 H_2O$ zusammengesetzt.

Phosphorigsaures Beryllium ist unlöslich, unterphosphorigsaures Beryllium ist löslich in Wasser. Das erstere Salz wird durch Wechselzersetzung, das letztere durch Neutralisiren der Säure mit Beryllerdehydrat und Verdampfen der Lösung im Vacuum erhalten (H. Rose).

Kohlensaures Beryllium. — Die Verbindungen der Beryllerde und Kohlensäure haben viele Chemiker zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Uebereinstimmende Resultate sind nicht erhalten, was wohl darin begründet ist, dass die Erde fast gleiche Neigung hat, Hydrat und Carbonat zu bilden, dass daher unter geringfügig verschiedenen Umständen verschiedene Verbindungen von Kohlensäuresalz und Hydrat, verschiedene basische Salze entstehen. Das neutrale kohlensaure Beryllium ist von Klatzo[3]) dargestellt worden. Er suspendirte

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **111**, 144. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **17**, 148. — [3]) J. pr. Chem. **106**, 242.

gefälltes, basisch kohlensaures Beryllium in Wasser und leitete sehr anhaltend Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit. Es resultirte eine stark süss schmeckende Lösung (in welcher ein saures Salz, vielleicht zweifachsaures vorhanden sein muss); sie wurde in einer Atmosphäre von Kohlensäure filtrirt, das Filtrat in einer solchen Atmosphäre über Schwefelsäure verdunstet. Nach Wochen hatte sich eine Krystallhaut gebildet, die, schnell zwischen Fliesspapier getrocknet, der Formel $BeCO_3 + 4H_2O$ oder $Be_2(CO_3)_3 + 12H_2O$ entsprach (gefunden: Beryllerde 19·8, Kohlensäure 30·4, Wasser 49·8). — Parkman [1]) fand den Niederschlag, welchen er in einer Lösung von schwefelsaurem Beryllium durch einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium erhielt, und den er, ohne ihn zu waschen und zu trocknen, nur zwischen Fliesspapier gepresst, analysirte, abgesehen von dem Wassergehalte, der begreiflich nicht bestimmt werden konnte, nach der Formel $3BeO, CO_2 (Be_2O_3, CO_2)$ zusammengesetzt (Beryllerde 63·5, Kohlensäure 36·5). Das pulverige basische Kohlensäuresalz, welches sich aus einer Lösung von Berylliumhydroxyd in kohlensaurem Ammonium beim Erhitzen oder Kochen ausscheidet, enthält sehr verschiedene Mengen von Beryllerde, Kohlensäure und Wasser, je nach der Concentration der Lösung und der Dauer des Kochens. Debray fand eine solche Ausscheidung der Formel $3BeO, CO_2 + 5$ aq. $(Be_2O_3, CO_2 + 5$ aq.) entsprechend. Schaffgotsch [2]) und Weeren [3]) fanden eine andere Zusammensetzung, der letztere nach Umständen eine sehr verschiedene.

Wenn man nach Debray eine Lösung von Beryllerdehydrat in kohlensaurem Ammonium nicht länger kocht, als bis sie eben anfängt sich zu trüben, so enthält die durch Filtriren geklärte Flüssigkeit ein Doppelsalz von kohlensaurem Ammonium und kohlensaurem Beryllium. Gibt man zu derselben dann Weingeist bis zur eintretenden Trübung, so scheiden sich nach langer Zeit Krystalle des Doppelsalzes aus. Es ist sehr löslich in kaltem Wasser, durch heisses Wasser wird es natürlich zersetzt; auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert es an der Luft allmälig kohlensaures Ammonium. Zwei Analysen ergaben: Beryllerde 19·3 und 19·0, Ammoniumoxyd 28·2 und 28·8, Kohlensäure 47·7 und 48·7, Wasser 3·3 und 1·8, woraus Debray die Formel $3(NH_4)_2CO_3 + 4BeO, 3CO_2 + H_2O$ oder $9(NH_4)_2CO_3 + 4Be_2O_3, 9CO_2 + 3H_2O$ ableitete. Kraut [4]) stellt für das Salz die einfachere Formel $2(NH_4)_2CO_3, 3BeCO_3$ oder $2(NH_4)_2CO_3, Be_2(CO_3)_3$ auf.

Ein Doppelsalz von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Beryllium wird, nach Debray, erhalten, wenn man Beryllerdehydrat mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium digerirt und zu der entstandenen Lösung Weingeist gibt, bis sie anfängt, sich zu trüben. Es scheidet sich nach längerer Zeit in kleinen Krystallen aus, welche dem Ammoniumdoppelsalze analog zusammengesetzt sind.

Klatzo [5]) bekam aus einer Lösung, welche durch Digestion von kohlensaurem Beryllium (frisch gefälltem) mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium erhalten war, beim Verdunsten über Schwefelsäure grosse rhombische Tafeln, die aus kohlensaurem Natrium mit 10 Mol.

---

[1]) Sill. Am. J. [2] **34**, 326. — [2]) Pogg. Ann. **1**, 83. — [3]) J. pr. Chem. **89**, 118. — [4]) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Aufl. [2], 1. Abth., 603. — [5]) J. pr. Chem. **106**, 243.

Wasser bestanden und 1 bis 1·26 Proc. Beryllerde enthielten; er nennt sie kohlensaures Natrium-Beryllium.

Kieselsaures Beryllium. — Das seltene Mineral Phenakit ist Berylliumorthosilicat, Be_2SiO_4 oder $Be_4(SiO_4)_3$. Der Beryll ist eine Verbindung von Berylliumsilicat mit Thonerdesilicat, $3\,BeSiO_3 + Al_2(SiO_3)_3$ oder $BeAl(SiO_3)_3$.

Die grüne Varietät des Berylls, der Smaragd, verdankt die Farbe einer geringen Menge Chromoxyd (0·186 Proc.). Lewy stellte dies in Abrede, leitete die Farbe von organischer Substanz ab, aber Wöhler[1]) hat denselben widerlegt; der Smaragd behält die Farbe bei Kupferschmelzhitze, und Glas mit 0·186 Proc. Chromoxyd geschmolzen, zeigte sich ebenso grün wie Smaragd. — Der sehr seltene Euklas ist eine wasserhaltige Verbindung von Beryllerdesilicat und Thonerdesilicat.

Chromsaures Beryllium. — Das neutrale Salz ist im festen Zustande nicht bekannt. Aus der tiefrothen Lösung von Berylliumhydroxyd in Chromsäurelösung lassen sich keine Krystalle erhalten. Ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung entsteht als gelber Niederschlag, wenn man eine Lösung von neutralem chromsaurem Kalium mit wässerigem Berylliumsulfat versetzt (Marignac[2]). Ein anderes basisches Salz bildet sich beim Behandeln von kohlensaurem Beryllium mit dichromsaurem Kalium und hat, mit heissem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, nach Atterberg[3]) die Zusammensetzung $14\,BeO, CrO_3, 23\,H_2O$.

Molybdänsaures Beryllium. — Ein basisches Salz, $2\,BeO, MoO_3, 3\,H_2O$, entsteht nach Atterberg[3]) beim längeren Kochen gleicher Molecüle Berylliumhydroxyd und Molybdänsäure mit Wasser in feinen, zusammengefilzten Nadeln. Schmilzt man gleiche Molecüle Beryllerde und Molybdänsäure zusammen, so erhält man eine compacte, weissgelbe Masse, die nur theilweise in Wasser löslich ist. Die Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten kleine, leicht lösliche Krystalle.

Wolframsaures Beryllium. — Es ist nur das metawolframsaure Salz bekannt, welches nach Scheibler aus der syrupdicken Lösung in zarten Blättern krystallisirt.

Vanadinsaures Beryllium. — Das meta- und das divanadinsaure Salz sind nach Berzelius gelbe, in Wasser schwer lösliche Pulver.

Beryllium und Schwefel, Selen, Phosphor.

Schwefelberyllium entsteht nach Wöhler durch Erhitzen von pulverförmigem Beryllium mit Schwefel unter Feuererscheinung als graue, ungeschmolzene Masse, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, von

[1]) Pogg. Ann. **122**, 492. — [2]) Arch. Sc. phys. nat. [2] **44**, Anm. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1873, 258.

Wasser nicht zersetzt wird. Durch Erhitzen von Beryllerde mit Schwefel oder Schwefelkohlenstoffdampf entsteht kein Schwefelberyllium (Vauquelin, Fremy[1]), durch Erhitzen von Berylliumsulfat im Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrome Beryllerde (Wöhler). Ein Selenberyllium ist von Wöhler entsprechend der Schwefelverbindung erhalten als spröde, auf dem Bruche graue, krystallinische Masse, die sich schwer in Wasser löst. Auch ein Phosphorberyllium ist von Wöhler durch Erhitzen von Beryllium in Phosphordampf als graues Pulver erhalten, das mit Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelte.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Berylliums.

Die quantitative Bestimmung des Berylliums, resp. der Beryllerde, in den reinen Berylliumverbindungen geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Aluminiums, resp. der Thonerde in den analogen Verbindungen, so dass auf diese verwiesen werden kann; nur darf, begreiflich, wenn Beryllerdehydrat aus einer Lösung gefällt werden soll, nicht kohlensaures Ammonium zur Fällung benutzt werden, sondern man muss dazu Ammoniakflüssigkeit anwenden.

In Bezug auf die Scheidung des Berylliums genügt es, zu sagen, dass bei dem analytischen Gange die Beryllerde sich stets da findet, wo sich die Thonerde finden würde, oder dass sie sich bei dieser findet. Die Wege zur Scheidung des Aluminiums sind also im Allgemeinen auch die zur Scheidung des Berylliums, und wenn Aluminium und Beryllium gleichzeitig vorkommen, so erhält man ein Gemenge von Thonerdehydrat und Beryllerdehydrat, über deren Trennung oben Seite 696 u. f. ausführlich gesprochen ist.

[1]) Ann. chim. phys. [3] **38**, 326.

Magnesium.

Literatur: Bergmann, Opusc. **1**, 365. — Foucroy, Ann. chim. **2**, 278. — Berzelius, Gilb. Ann. **40**, 255; Ann. chim. phys. **14**, 370. — Bussy, J. chim. med. **6**, 141; Pogg. Ann. **18**, 140. — R. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **82**, 137. — H. Sainte Cl. Deville und Caron, Ann. chim. phys. [3] **67**, 340; Ann. Chem. Pharm. **101**, 359.

Zeichen Mg. — Atomgewicht = 23·94 (H = 1) oder 24 (O = 16).

Das Magnesium ist das Metall der Erde, welche jetzt allgemein Magnesia genannt wird, früher auch Bittererde und Talkerde genannt wurde. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts unterschied Black diese Erde bestimmt von der Kalkerde, mit der sie bis dahin häufig verwechselt wurde (siehe Magnesia), und im Jahre 1808 wies Davy nach, dass die Erde ein Metalloxyd ist.

Magnesiumverbindungen finden sich auf der Erde nicht in so bedeutender Menge, wie Calciumverbindungen, aber eben so verbreitet wie diese, da die Calciumverbindungen sehr gewöhnlich von grösseren oder kleineren Mengen der entsprechenden, damit isomorphen Magnesiumverbindungen begleitet sind.

Die in dem ältesten Gebirge vorkommenden Silicate, welche man gemeinschaftlich mit dem Namen der Augit- und Hornblende- Mineralien umfasst, enthalten Magnesium. Der Serpentin ist wesentlich wasserhaltiges Magnesiumsilicat, also jüngerer Bildung. Talk, Speckstein, Meerschaum, Umwandlungsproducte, bestehen ebenfalls aus Magnesiumsilicaten, wasserfreien oder wasserhaltigen. Der in basaltischen Gesteinen vorkommende Olivin ist auch wesentlich Magnesiumsilicat (siehe kieselsaures Magnesium).

Grösseres Interesse, als die Silicate des Magnesiums, haben für den Chemiker die in der Natur vorkommenden Magnesiumverbindungen, welche entweder ohne Weiteres zu chemischen Zwecken brauchbar sind, oder welche sich zur Verarbeitung auf andere Magnesiumverbindungen besser eignen, als die Silicate. Es gehört dazu das kohlensaure Magnesium, es führt den mineralogischen Namen Magnesit und findet sich hier und da in bedeutender Menge. Bitterspath und Dolomit sind Verbindungen, resp. isomorphe Mischungen von kohlensaurem Magnesium und kohlensaurem Calcium [$(MgCa)CO_3$]. Schwefelsaures Magnesium, welches sich vom schwefelsauren Calcium sehr wesentlich durch Leichtlöslichkeit unterscheidet, kann deshalb das letztere nicht in der Weise begleiten, wie kohlensaures Magnesium das kohlensaure Calcium; es und Chlormagnesium finden sich aber im Meerwasser und in Soolwässern, auch in Salzablagerungen, welche durch Eintrocknen solcher Wässer entstanden sind und in diesen meistens verbunden mit anderen Salzen zu Doppel-

salzen, wie Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6 H_2O$, Carnallit, $MgCl_2, KCl + 6 H_2O$ (Stassfurt). Von den Magnesiumverbindungen, welche seltener in der Natur vorkommen, wird an den betreffenden Orten die Rede sein.

Wie jede Ackererde Calciumverbindungen enthält, namentlich kohlensaures Calcium, so enthält auch jede Ackererde Magnesiumverbindungen, namentlich kohlensaures Magnesium, und wie jene von den Pflanzen aufgenommen werden, so auch diese. In der Asche der Pflanzen fehlt Magnesia niemals. Durch die Pflanzennahrung gelangen, mit den Calciumverbindungen, Magnesiumverbindungen in den thierischen Organismus; die Asche des Blutes, der Milch, die Knochen, enthalten stets davon, aber hier, wie in den Pflanzen, treten sie gegen die vorhandenen Calciumverbindungen sehr zurück.

Das Metall.

Davy zuerst versuchte im Jahre 1808, das Metall aus der alkalischen Erde Magnesia zu reduciren, indem er über die weissglühende Erde Kaliumdampf leitete. Das reducirte Metall zog er durch Quecksilber aus und entfernte letzteres aus dem Amalgame durch Destillation. Es blieb ein metallisches Häutchen zurück. Die Angabe, dass das Metall mit rothem Lichte verbrenne, beweist, dass es reines Magnesium nicht war.

Später stellten Buff[1]) und Liebig[2]) das Metall auf dem Wege dar, den Wöhler mit Erfolg bei der Darstellung des Aluminiums betreten hatte, nämlich durch Zersetzung von Chlormagnesium mittelst Kalium. Es resultirte das Metall in kleinen Körnern und Flittern, welche sich unter einer Decke von Kochsalz zusammenschmelzen liessen.

Mit noch besserem Erfolge schied Bunsen[3]) das Metall auf elektrolytischem Wege aus schmelzendem Chlormagnesium ab, durch die nach ihm benannte galvanische Batterie. Als Zersetzungszelle diente ein ungefähr $3^1/_2$ Zoll hoher, 2 Zoll weiter Porcellantiegel, der durch eine bis zur halben Tiefe hinabreichende Scheidewand, eine Porcellanplatte, in zwei Hälften getheilt war, wie es aus Fig. 151 ersichtlich ist. Durch den, aus einer weichen Thonplatte gebildeten Deckel gingen, wie es Fig. 152 zeigt, die beiden Pole der Batterie, welche aus der Masse gefeilt waren, aus der die Kohlencylinder der Batterie angefertigt werden. Die sägeförmigen Einschnitte des negativen Pols dienten dazu, das ausgeschiedene Metall unter dem schmelzenden Salze zu halten; es würde sonst an die Oberfläche steigen und hier theilweise verbrennen, da es specifisch leichter ist, als das schmelzende Salz. Die Zersetzung des letzteren in Chlor und Metall (die Scheide-

Fig. 151.

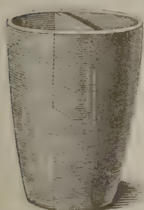
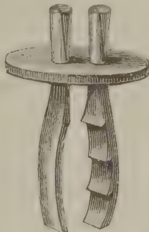


Fig. 152.



---

1) Pogg. Ann. **18**, 140. — 2) Pogg. Ann. **19**, 137. — 3) Ann. Chem. Pharm. **82**, 137.

wand hält beide von einander fern) erfolgte so leicht, dass mit wenigen Elementen der Batterie in kurzer Zeit ein Regulus im Gewichte von mehreren Grammen erhalten werden konnte. Auch der von Hiller construirte, S. 456 abgebildete Apparat kann sehr gut zur elektrolytischen Darstellung des Metalls benutzt werden und anstatt des Chlormagnesiums kann man das leicht schmelzbare Doppelchlorid aus Chlormagnesium und Chlorkalium anwenden, wie es Matthieson [1]) empfahl.

Nachdem es Deville, von den Wöhler'schen Versuchen ausgehend, gelungen war, Aluminium aus Chloraluminium durch Natrium nach grösserem Maassstabe abzuscheiden, wandte er und Caron das Verfahren mit Erfolg auf Magnesium an und jetzt wird das Metall nach diesem, im Laufe der Zeit modificirten Verfahren in nicht unbedeutender Menge dargestellt, für einen Zweck, den wir unten kennen lernen werden.

Nach Caron und Deville [2]) operirt man auf folgende Weise. Man macht ein Gemenge aus 6 Thln. sorgfältigst bereitetem wasserfreiem Chlormagnesium (siehe dies), 1 Thl. Flussspath und 1 Thl. einer Mischung aus 7 Chlornatrium und 9 Chlorkalium, fügt dem Gemenge 1 Thl. in Stücken zerschnittenes, vom anhängenden Steinöle befreites Natrium hinzu [3]) und schüttet es mittelst eines Eisenblechs in einen zum Rothglühen erhitzten hessischen Tiegel, den man sogleich bedeckt und mit einem Steine beschwert, damit er bei der bald eintretenden, ziemlich heftigen Reaction in seiner Lage erhalten werde. Hört das Geräusch auf, von welchem die Reaction begleitet ist, so nimmt man den Deckel ab und rührt die Schmelze in einer Weise um, dass die kleinen Metallkügelchen, welche darin vorhanden sind, zu grösseren Kugeln zusammengehen. Man lässt dann den Tiegel ausserhalb des Ofens erkalten und wiederholt das Rühren, sobald die Masse dem Erstarren nahe ist, giesst sie auf eine Eisenplatte aus, zerschlägt sie nach dem Erkalten und liest die Metallkugeln aus. Durch wiederholtes Umschmelzen der Salzmasse erhält man noch etwas Metall.

Wie Deville und Caron [4]) später fanden, gelingt die Reduction des Magnesiums aus dem Chlormagnesium durch Natrium noch besser, wenn man sich ausschliesslich des Flussspaths als Flussmittel bedient. Man macht ein Gemenge aus 7 Thln. Chlormagnesium, 4·8 Thln. Flussspath und 2·3 Thln. Natrium [5]) und verfährt anfangs, wie eben beschrieben. Hat man durch Umrühren der Schmelze das Metall zu grösseren Kugeln vereinigt, so nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt ihn etwas abkühlen und rührt nun vorsichtig Flussspathpulver in die Schmelze, um diese teigig zu machen, wodurch die Metallkugeln an die Oberfläche kommen und zu noch grösseren Kugeln zusammengehen. Eine dünne Haut von Salzmasse schützt das Metall in der Regel vor dem Verbrennen; sollte es sich entzünden, so löscht man es durch aufgeschüttetes Flussspathpulver. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und trennt das Magnesium von der Schlacke, was durch einige Hammerschläge mit Leichtigkeit zu bewerkstelligen ist. Die Salzmasse gibt beim Umschmelzen noch Metall.

Da die Darstellung grösserer Mengen von wasserfreiem Chlormagnesium eine sehr lästige Arbeit ist (siehe Chlormagnesium), so empfahl

---

[1]) J. pr. Chem. 67, 251. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 82, 137. — [3]) Zur Reduction des Magnesiums aus 6 Chlormagnesium sind etwa 3 Natrium erforderlich, weshalb so wenig genommen ist, kann ich nicht sagen. — [4]) Chem. Centralbl. 1863, S. 993. — [5]) Hier ist die Menge des Natriums eine entsprechendere.

Wöhler[1]) statt desselben das Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlornatrium zu verwenden, das durch Eindampfen der gemischten Lösungen der einzelnen Salze und Schmelzen des Rückstandes sehr leicht erhalten wird. Das geschmolzene, zerkleinerte Doppelchlorid wird mit Natrium gemengt, das Gemenge in den glühenden Tiegel geschüttet u. s. w. Ob ein Zusatz von Flussspath rathsam ist, kann ich nicht sagen. Entspricht das Doppelsalz der Formel $NaCl, MgCl_2$, das heisst, waren die beiden Salze in diesen Verhältnissen in der Lösung vorhanden, so berechnen sich auf 10 Thle. desselben 3 Thle. Natrium; man wird indess gut thun, etwas weniger, etwa $2^1/_2$ Thle. oder nur 2 Thle. zu nehmen. — Uebrigens ist es keineswegs erforderlich, Chlormagnesium und Chlornatrium genau in den angegebenen Verhältnissen anzuwenden; eine grössere Menge Chlornatrium ist zulässig, vermehrt aber wohl ohne Nutzen die Masse; weniger darf aber nicht genommen werden, weil sonst das Chlormagnesium beim Verdampfen der Lösung nicht völlig gegen Zersetzung geschützt ist. Begreiflich muss man stets wissen, wie viel Chlormagnesium in dem geschmolzenen Salze sich befindet, um die Menge des Natriums berechnen zu können [2]). Ist die Reduction des Magnesiums beendet, so kann man den Tiegel erkalten lassen und die Salzschlacke von dem Metalle durch kaltes Wasser trennen.

Anstatt des Doppelsalzes aus Chlornatrium und Chlormagnesium kann begreiflich auch das Doppelsalz aus Chlorkalium und Chlormagnesium angewandt werden und da dies wasserhaltige Doppelsalz ($KCl, MgCl + 6 H_2O$) in der oberen Schicht des Stassfurter Steinsalzlagers in bedeutender Menge vorkommt — es ist der Carnallit — so hat Reichardt[3]) dies im entwässerten, geschmolzenen Zustande zur Darstellung des Magnesiums empfohlen. Farblose, durchscheinende Stücke sind ohne Weiteres anwendbar, auch von Eisenglimmer röthlich gefärbte Stücke, aus denen man aber durch Behandeln mit Wasser und Eindampfen der Lösung reines Salz erhalten kann. Reichardt empfiehlt 10 Thle. geschmolzenen, gepulverten Carnallit mit 1 Thl. gepulvertem Flussspath rasch zu mengen, 1 Thl. Natrium (siehe oben) in Stücken zuzusetzen, das Gemenge, wie oben beschrieben, in den glühenden Tiegel zu geben u. s. w. Es ist sehr darauf zu sehen, dass sich dem Carnallite nicht Kieserit (schwefelsaures Magnesium) beigemischt befindet, weil derselbe Veranlassung gibt zur Entstehung von Explosionen. Das Aeussere des Carnallits belehrt hierüber, enthält derselbe Kieserit, so ist er weiss, undurchsichtig.

Sonstadt[4]) und Hoyer[5]) haben das Doppelchlorid aus Chlorkalium und Chlormagnesium ebenfalls benutzt. Hoyer löst 42 Thle. *Magnesia alba* in Salzsäure, fügt 74,6 Thle. Chlorkalium hinzu, verdampft, entwässert den Rückstand und schmilzt. Es bleibt $2 KCl, MgCl_2$ zurück, also nicht das gewöhnliche Doppelchlorid. Man schichtet dasselbe mit 23 Thln. Natrium in abwechselnden Lagen in einem Tiegel, verschliesst diesen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 362. — [2]) Wenn man 10 Thle. *Magnesia alba* in Salzsäure löst, so entsteht eine Lösung, welche nahezu 10 Thle. Chlormagnesium enthält; dies kann als Anhaltspunkt dienen. Soll aus der Lösung das Doppelchlorid, $NaCl, MgCl_2$, erhalten werden, so muss man ihr etwas reichlich 6 Thle. Chlornatrium zugeben. Soviel Chlornatrium ist also mindestens zu nehmen. — [3]) Dingl. pol. J. **176**, 141. — [4]) J. pr. Chem. **90**, 307; Dingl. pol. J. **170**, 115. — [5]) Wagn. Jahresber. 1866, 1; auch Zusammenstellung der Darstellungsmethoden.

möglichst dicht und erhitzt ihn, bis bei dunkler Rothglühhitze die Reaction eintritt. Der Tiegel wird dann sogleich aus dem Feuer genommen; nach dem Erkalten findet sich das Metall in Körnern und als Metallstaub, die Salzschlacke wird mechanisch und durch Wasser entfernt.

Tissier[1]) hat vorgeschlagen, das Magnesium aus dem Doppelfluoride von Fluornatrium und Fluormagnesium (siehe dies) zu reduciren und die Darstellung des Metalls mit der Verarbeitung des Kryoliths auf Aetznatron und Thonerde zu verbinden (Seite 422).

Um das auf die eine oder andere Weise erhaltene Magnesium zu grösseren Massen zu vereinigen, eventuell zugleich zu reinigen, wird es mit einem geschmolzenen Gemische aus 6 Chlornatrium, 7·5 Chlorkalium im Tiegel geschmolzen. Das Metall schwimmt auf der Schmelze, aber sobald diese anfängt zu erstarren, sinkt es zu Boden. Man kann auch das Metall mit einem Gemenge von Chlormagnesium, Chlornatrium und Flussspath schmelzen und die Schmelze durch Zusatz von Flussspath so dickflüssig machen, dass sich das Metall abgiessen lässt, wenn sie erstarren will (siehe oben). An der Oberfläche des geschmolzenen Metalls vorhandene Oxydschicht beseitigt man leicht dadurch, dass man das Metall einige Augenblicke in Wasser legt, dem einige Tropfen Säure zugesetzt sind, oder in verdünnte Salmiaklösung.

Waren die Materialien zur Darstellung des Magnesiums rein und wurde Verunreinigung durch die Substanz der Schmelzgefässe möglichst ausgeschlossen, so ist das Metall ohne Weiteres recht rein, aber doch nicht völlig frei von Silicium, Aluminium, Calcium u. s. w. Den höchsten Grad von Reinheit erhält es durch Destillation. Wöhler hatte an der Eigenschaft des Magnesiums, gleich dem Zinke mit Flamme zu verbrennen, die Flüchtigkeit des Metalls erkannt und Deville und Caron[2]) destillirten zuerst das von ihnen dargestellte Metall in einem Strome Wasserstoffgas. Jetzt wird wohl alles für den Handel bestimmte Magnesium durch Destillation gereinigt, weil man dann nicht nöthig hat, bei der Reduction jede Verunreinigung des Metalls auszuschliessen. Die zweckmässigste Vorrichtung zur Destillation ist ohne Frage die, welche zur Reinigung des Zinks durch die sogenannte abwärts gehende Destillation benutzt wird (vergl. Zink, hüttenmännische Gewinnung). Sonstadt[3]) schreibt dazu ein eisernes Gefäss vor, wahrscheinlich ist ein irdener Tiegel mit Thonröhre (Porcellanröhre) anwendbar.

Das Magnesium ist fast silberweiss, stark glänzend, nur mässig hart, hämmerbar. Nach Dumas[4]) enthält es $^{2}/_{3}$ seines Volums Wasserstoff occludirt, welcher beim Erhitzen des Metalls im Vacuum plötzlich entweicht, wobei das Magnesium in den oberen Theil der Porcellanretorte sublimirt und hier schöne, glänzende, silberweisse Krystalle bildet. Dieselben sind hexagonal, mit einem Rhomboëder vom Endkantenwinkel 80° 3′ (Descloizeaux[5]). Wegen seiner geringen Zähfestigkeit lässt es sich

---

[1]) J. pr. Chem. **90**, 50. — [2]) Chem. Centralbl. 1863, 996. — [3]) Dingl. pol. J. **170**, 115; der Apparat soll vor der Destillation mit Wasserstoffgas gefüllt werden, vielleicht erfüllen einige Tropfen eines Kohlenwasserstoffs denselben Zweck. Vergl. ferner: Dingl. pol. J. **186**, 307, Fabrikation des Metalls in Manchester; man soll hier das Metall einfach aus 5 Thln. Chlormagnesium durch 1 Thl. Natrium reduciren und dann destilliren. — [4]) Compt. rend. **90**, 1027. — [5]) Compt. rend. **90**, 1101.

nicht in gewöhnlicher Weise zu Draht ziehen; der in den Handel kommende Magnesiumdraht wird dadurch erhalten, dass man das Metall in einem bis zum Erweichen des Metalls erhitzten hohlen Stahlcylinder mittelst eines Stempels durch enge Oeffnungen presst, die sich im Boden des Cylinders befinden. Das specifische Gewicht des Metalls ist 1·75 (Deville), 1·743 bei 5° (Bunsen), die specifische Wärme 0·25 (Regnault). Es schmilzt bei Rothglühhitze (gegen 500° nach Ditte) teigig, nicht dünnflüssig; in höherer Temperatur (bei 1100° nach Ditte[1]) verdampft es bei Ausschluss von Sauerstoff und lässt es sich destilliren, wie schon oben angegeben.

An der Luft oxydirt sich das Metall bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr oberflächlich, weil das entstehende Oxydhydrat fest haftet, eine schützende Decke bildet, aber bei Zutritt der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit weisser, sehr leuchtender Flamme zu Magnesia, ganz so wie Zink zu Zinkoxyd verbrennt. Magnesiumdraht und Magnesiumband entzünden sich in der Flamme einer Gaslampe und verbrennen mit blendendem Lichte, ebenso verbrennt Magnesiumfeile, die man durch einen brennenden horizontalen Gasstrom fallen lässt. Noch intensiver sind begreiflich Wärme- und Lichtentwickelung beim Verbrennen in Sauerstoffgas. Um dies zu zeigen, umwindet man ein Stückchen Kohle mit Magnesiumband, schiebt es in eine Kugelröhre und erhitzt es in einem Strome Sauerstoffgas, bis sich die Kohle entzündet. Von der brennenden Kohle wird dann die Verbrennung auf das Metall übertragen; das Glas schmilzt gewöhnlich (Gorup-Besanez).

Das Vereinigungsstreben zwischen Magnesium und den Halogenen ist gering; das Metall verliert in Chlorgas nicht sogleich seinen Glanz, auch nicht in flüssigem Brom und in alkoholischer Jodlösung (Wanklyn und Chapman). Erhitzt soll es in Chlorgas verbrennen, auch, aber schwieriger, in Bromdampf. Jod kann man, nach Phipson, darüber destilliren, ebenso Schwefel. In Phosphordampf verbrennt das hinreichend erhitzte Metall und auch mit Stickstoff verbindet es sich direct, wenn man es in dem Gase erhitzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt das Magnesium das Wasser nicht, auch auf siedendes Wasser wirkt es nur wenig zersetzend, offenbar wegen der geringen Löslichkeit des entstehenden Magnesiahydrats. Man erhält beim Kochen des Metalls mit Wasser eine Lösung, in welcher Reagentien nur Spuren von Magnesia nachweisen; eine Trübung des Wassers von Magnesiahydrat bei fortgesetztem Erhitzen ist nicht zu bemerken.

In alkalisch gemachtem Wasser bleibt das Metall bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, aber in angesäuertem, auch kohlensäurehaltigem (Wartha) Wasser bewirkt es lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas, entsteht ein Salz. Aus concentrirter Salpetersäure entwickelt das Metall Stickoxyd; auf das Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wirkt es aber so gut wie nicht ein, auch nicht auf concentrirte Schwefelsäure und beim Erwärmen nur langsam. Aus Borsäure reducirt das Magnesium Bor, aus Kieselsäure Silicium, wenn man diese Säuren damit erhitzt; aus kohlensaurem Natrium scheidet es schon unterhalb der Glühhitze Kohle aus. Aus Lösungen von Salzen der Erzmetalle fällt es bald die Metalle, und zwar unter Entwickelung von Wasserstoffgas, bald

[1]) Compt. rend. 73, 108.

Oxydhydrate; aus Arsen- und Antimonlösungen entwickelt es Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoffgas. Aus Aluminiumsalzlösungen fällt es Thonerdehydrat[1]).

Legirungen des Magnesiums sind verschiedene dargestellt worden, so mit Blei, Zink, Thallium; man schmilzt, um das Verbrennen des Magnesiums zu hindern, zuerst das andere Metall und taucht dann das Magnesium mit der Zange schnell unter. Mit Quecksilber amalgamirt sich das Magnesium beim Erhitzen unter heftiger Reaction; das Amalgam zersetzt Wasser, wie es das Natriumamalgam thut.

Der Zweck, wofür das Magnesium in grösserer Menge dargestellt wird, ist, dasselbe zu verbrennen. Das intensive Licht, welches das Metall bei dem Verbrennen gibt — die Folge der Feuerbeständigkeit seines Oxyds — kann nämlich das Sonnenlicht, das Tageslicht, bei dem photographischen Processe ersetzen, so dass man mit Hülfe des Magnesiumlichts im Stande ist, photographische Aufnahmen in Räumen zu machen, die dem Tageslichte unzugänglich sind, z. B. in Krypten, Höhlen. Es reicht dazu aus, Magnesiumdraht oder Magnesiumband, geneigt in einem Winkel von etwa 45 Graden, in der Flamme einer Spirituslampe verbrennen zu lassen. Man hat Vorrichtungen construirt, durch welche der Draht oder das Band in passender Weise in die Flamme nachgeschoben werden und welche mit Scheinwerfern versehen sind, sogenannte Magnesiumlampen[2]). Dem Chemiker zeigt sich die kräftige chemische Wirkung des Magnesiumlichts dadurch, dass es Chlorsilber schnell violett färbt und dass es das Gemisch aus Wasserstoffgas und Chlorgas zum Explodiren bringt (1. Abth., S. 308).

Für Zwecke, für welche man das Kalklicht oder elektrische Licht anwendet, kann das Magnesiumlicht begreiflich ebenfalls benutzt werden, so zu Signalen, für Leuchtthürme; man hat es selbst zur Beleuchtung empfohlen. Ueber die Intensität des Lichtes, auf welche zuerst Bunsen aufmerksam machte, liegen viele Angaben vor; nach einer neuen Angabe[3]) gibt ein Draht von 0·3 Millimeter Dicke beim Verbrennen in der Luft so viel Licht, wie 74 Stearinkerzen, fünf aufs Pfund; beim Verbrennen in Sauerstoffgas so viel Licht, wie 120 solcher Kerzen. Auch Legirungen des Magnesiums lassen sich entzünden; die Legirung mit Blei brennt mit gutem Lichte, noch lebhafter brennen Zink-Magnesiumlegirungen, jedoch mit Rauch und nicht so hell wie reines Magnesium. Metalle, welche die Flamme färben, verlieren diese Eigenschaft beim Legiren mit Magnesium; so brennt eine Legirung mit Thallium nicht grün, selbst bei einem Gehalte von 50 Proc. Thallium.

Man hat ferner vorgeschlagen, das Magnesium anstatt des Zinks zur Entwickelung von Wasserstoffgas anzuwenden, für die Ermittelung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen[4]). Dazu muss das Metall frei von Silicium, also destillirt sein, weil sonst Siliciumwasserstoffgas auftritt, das in der glühenden Röhre eine dunkle Ablagerung von Silicium gibt. Endlich hat man das Metall, in der Gestalt von Feilspänen,

---

[1]) Siehe die Versuche von Commail, Jahresber. 1866, 171; auch von Roussin, 170; Hartley, Wagn. Jahresber. 1866, 7. — [2]) Dingl. pol. J. **176**, 198; **183**, 469; Pol. Centralbl. 1867, 738. — [3]) Wagn. Jahresber. 1866, 3, 4; Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **82**, 144. — [4]) Ueber die Einwirkung des Magnesiums auf Metallsalze vergl. S. Kern, Chem. News **32**, 309; **34**, 112 u. 236.

als Zusatz zu Feuerwerksätzen empfohlen, anstatt der Zinkfeile, ebenso die Legirung von Zink und Magnesium.

Das Spectrum des Magnesiums ist nicht so leicht wie das der Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden zu erhalten. Bringt man Chlormagnesium in die Bunsenflamme, so bleibt am Platindrahte die nichtflüchtige Erde zurück, ein Linienspectrum entsteht nicht. Bei Anwendung von käuflichem Chlormagnesium oder *Magnesia alba* erhält man das Kalkspectrum. Nur in der Knallgasflamme und bei Anwendung von ganz reinem, aus destillirtem Magnesiummetall erhaltenem Chlormagnesium oder Magnesiumoxyd erhält man das Magnesiumspectrum. Man bemerkt in demselben hauptsächlich zwei helle, grüne Linien, von denen eine (Mg_α) mit der Sonnenlinie b, die andere ($Mg\gamma$) mit einer Gruppe zwischen b und F zusammenfällt. Lässt man einen Inductionsfunken durch Chlormagnesium schlagen, so erhält man die Linie Mg_α sehr schön, schwach die Linie Mg_γ und noch eine kräftige Linie Mg_β, etwa in der Mitte zwischen D und E. Am deutlichsten ist die Linie Mg_α, selbst bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Vogel[1]) konnte mit einfachem Flaschenelement und kleinem Inductor noch in einer Lösung, die 0·0016 Proc. $MgCl_2$ enthielt, das Magnesium durch zeitweiliges Aufblitzen der genannten Linie entdecken. Mit Tauchbatterie von 4 Elementen und grossem Inductor erhielt derselbe noch deutliches Aufblitzen der Mg_α-Linie bei einem Chlormagnesiumgehalt von 0·00053. Bei starker Dispersion erscheint die Linie dreifach.

Das Atomgewicht des Magnesiums wurde von Marchand und Scheerer[2]) durch Bestimmung der Kohlensäure im natürlich vorkommenden Magnesit unter Berücksichtigung der darin enthaltenen Verunreinigungen im Mittel zahlreicher Versuche zu 24·03 bestimmt. Berzelius fand dasselbe durch Bestimmung der Schwefelsäure im Magnesiumsulfat zu 23·97. — Das Magnesium ist ein zweiwerthiges Metall.

Das Magnesium wird von zwei Fabriken im Grossen dargestellt, von der American Magnesium Company in Boston und der Magnesium Metal Company in Manchester. Die englische Fabrik stellt jährlich gegen 45 Centner Magnesium, die amerikanische etwa 30 Centner her. Die erstere hatte eine bedeutende Lieferung für die englische Armee, als dieselbe gegen König Theodor von Abessynien im Felde lag, wobei von dem Metall eine ausgedehnte Anwendung als Signallicht gemacht wurde[3]).

Magnesium und Sauerstoff.

Mit Sicherheit ist nur ein Oxyd des Magnesiums, die Magnesia, MgO, bekannt. Nach W. Beetz[4]) soll sich bei Elektrolyse von Magnesiumsulfat oder von Kochsalzlösung unter Anwendung von Magnesiumelektroden (wobei sich an beiden Polen Wasserstoff entwickelt) am positiven Pol

[1]) Praktische Spectralanalyse. S. 144. — [2]) J. pr. Chem. **50**, 385. — [3]) Hofmann, Entw. der chemischen Industrie **1**, 550. — [4]) Pogg. Ann. **127**, 45.

eine schwarze Masse von Magnesiumsuboxyd ausscheiden. Dasselbe zersetzt das Wasser und ist in allen verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung löslich.

Magnesiumoxyd.

Magnesia, Bittererde, Talkerde.

Formel: MgO. — Moleculargewicht = 40. — In 100: Mg = 60·0 = 40.

Die Magnesia ist von Black im Jahre 1755 als eine eigenthümliche Erde erkannt worden. Zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts bot ein römischer Canonikus ein Mittel zum Verkauf aus, das gegen alle Krankheiten dienen sollte, dessen Bereitung er geheim hielt und welches von ihm *Magnesia alba* genannt wurde. Slevogt zeigte 1709, dass dies Präparat aus der Mutterlauge des Salpeters durch (kohlensaures) Kalium gefällt werden könne. Man hielt es allgemein für Kalkerde, bis Hoffmann darauf aufmerksam machte, dass es sich gegen andere Körper anders als Kalkerde verhalte. Dessenungeachtet wurde es von den Chemikern gewöhnlich mit Kalkerde verwechselt, bis es Black als die Verbindung der Kohlensäure mit einer eigenthümlichen Erde erkannte. Marggraf und Bergmann bestätigten die Versuche Black's.

Die Magnesia wird meistens durch Erhitzen der *Magnesia alba* des Handels dargestellt. Diese ist basisch kohlensaures Magnesium (Verbindung von kohlensaurem Magnesium und Magnesiahydrat) und wird fabrikmässig bereitet (siehe kohlensaures Magnesium); sie entlässt bei anfangender Rothglühhitze die Kohlensäure und das Wasser vollständig. Man zerbricht die äusserst leichten Stücke der *Magnesia alba*, füllt mit den Bruchstücken einen geräumigen hessischen Tiegel und erhitzt diesen, gut bedeckt, bis eine aus der Mitte herausgenommene Probe, in Wasser gerührt, auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr aufbraust. Nimmt man die Magnesia mit einem reinen eisernen Löffel aus dem Tiegel, so kann man diesen im Feuer wiederholt mit *Magnesia alba* beschicken. Bei der Darstellung grösserer Mengen des Präparats, bei welcher eine Reihe von Tiegeln in Cokesfeuer steht, verfährt man auf diese, Brennmaterial ersparende Weise. Man verwendet zerbröckelte Stücke der *Magnesia alba*, pulverigen, aber reinen Abfall, oder ein Präparat, was nicht locker genug für den Handel ausgefallen ist.

Die auf beschriebene Weise dargestellte Magnesia — sie führt in den Apotheken, wo sie zum Arzneigebrauche vorräthig gehalten wird, den Namen gebrannte Magnesia, *Magnesia usta* — ist ein weisses, lockeres Pulver, um so lockerer, je lockerer die *Magnesia alba* war und je weniger bei deren Erhitzen die Temperatur überstiegen wurde, welche zum Austreiben des Wassers und der Kohlensäure erforderlich ist. Wird die *Magnesia alba* in dem Tiegel festgestampft und geglüht, so resultirt die Magnesia dichter, und um so dichter, je stärker die Glühhitze ist. Sie ist dann für arzneiliche Zwecke nicht geeignet.

Da die *Magnesia alba* des Handels stets Spuren von Alkalisalzen, Kieselsäure, Eisenoxydul, Kalk enthält, so ist die daraus bereitete Mag-

nesia nicht vollkommen rein; sie ist indess für die meisten Verwendungen rein genug. Um völlig reine Magnesia zu erhalten, muss man völlig reines kohlensaures Magnesium durch Erhitzen zersetzen, so z. B. das krystallisirte, wasserhaltige, kohlensaure Magnesium oder das krystallisirte Doppelsalz aus kohlensaurem Ammonium und kohlensaurem Magnesium, oder das basische Kohlensäuresalz, welches aus einer Lösung von reinem schwefelsaurem Magnesium durch kohlensaures Natrium in der Siedhitze gefällt wird (siehe kohlensaures Magnesium). Wurtz empfiehlt, *Magnesia alba* so mit verdünnter Salpetersäure zu behandeln, dass noch etwas ungelöst bleibt, die trübe Flüssigkeit einige Zeit an der Luft stehen zu lassen, unter öfterem Umrühren, um Eisenoxydhydrat abzuscheiden, dann zu filtriren, dem Filtrate ein wenig schwefelsaures Magnesium zuzusetzen, es mit Weingeist zu vermischen, dem in der weingeistigen Flüssigkeit unlöslichen Gypse Zeit zu lassen, auszukrystallisiren, zu filtriren, das Filtrat einzudampfen, den Rückstand (wesentlich salpetersaures Magnesium) zu glühen, dann sorgfältigst auszuwaschen und nochmals zu glühen. Die auf einem dieser Wege erhaltene reine Magnesia ist ein weisses, dichtes Pulver. Das specifische Gewicht derselben ist desto grösser, je höhere Temperatur bei der Darstellung angewandt wurde. Das der gewöhnlichen *Magnesia usta* ist nach Karsten 3·20, nach Richter 3·07. Das specifische Gewicht der reinen Magnesia ist nach Ditte[1]), wenn erhitzt wurde auf:

	Specifisches Gewicht	
	bei 0°	bei 100°
350°	3·1932	3·0971
440°	3·2014	3·1263
Dunkelrothgluth . .	3·2482	3·1909
Weissgluth	3·5699	3·5131

Der Magnesit, das natürliche kohlensaure Magnesium, hinterlässt beim Glühen ebenfalls Magnesia, und zwar entweder als erdige Masse oder als dichtes weisses Pulver, je nachdem das Mineral in Stücken oder gepulvert angewandt wurde. Die Reinheit entspricht begreiflich der Reinheit des angewandten Minerals. Die Darstellung von reiner Magnesia aus Magnesit, wie sie zur Herstellung feuerfester Ziegel und Tiegel Anwendung findet, ist von Caron[2]) ausführlich beschrieben.

Am Vesuv kommt die Magnesia in regulären Octaëdern krystallisirt vor, indess nicht rein, sondern mehrere Procente des mit ihr isomorphen Eisenoxyduls enthaltend. Scacchi, der die Natur des Minerals zuerst erkannte, nannte es Periklas. Deville[3]) erhielt dem Periklas ganz gleiche Krystalle durch Glühen von pulvriger Magnesia in einem langsamen Strome Chlorwasserstoffsäuregas. Die Krystalle waren farblos, wenn eisenfreie Magnesia angewandt wurde, sie waren wie Periklas gefärbt, wenn die Magnesia eisenhaltige war. Schon H. Rose hatte gefunden, dass pulverige Magnesia nach dem Glühen im Porzellanofen sich unter dem Mikroskope als aus kleinen Krystallen bestehend zeige (specifisches Gewicht 3·644).

---

[1]) Compt. rend. **73**, 111, 191 und 270. — [2]) Compt. rend. **66**, 840; Hofmann's Bericht über die Entw. d. chem. Industrie **1**, 554. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **120**, 183.

Die Magnesia bildet mit Wasser das Hydroxyd, $Mg(OH)_2$, 31,7 Proc. Wasser enthaltend. Es entsteht direct beim Zusammenbringen von nicht zu stark geglühter Magnesia mit Wasser, unter Entwickelung von Wärme, die aber lange nicht so bedeutend ist, wie bei der Bildung des Kalkhydrats. Ueberschüssiges Wasser wird durch Trocknen bei 100° entfernt. Der Niederschlag, welcher aus wässeriger Lösung eines Magnesiumsalzes durch Natronlauge erhalten wird, ist, nachdem er bei 100° C. getrocknet wurde, ebenfalls das Hydrat. In der Natur kommt das Hydrat als weisse, blättrige, perlglänzende, fettig anzufühlende Masse oder in tafelförmigen, hexagonal-rhomboëdrischen Krystallen von 2·35 bis 2·46 specifischem Gewichte vor, es wird Brucit genannt. Aus der Luft nimmt die Magnesia nicht allein Wasser, sondern zugleich auch Kohlensäure auf, um so rascher, je weniger stark sie geglüht ist.

Die Löslichkeit der Magnesia (richtiger des Hydrats) in Wasser ist sehr gering. Nach Fresenius erfordert 1 Thl. Magnesia 55 368 Thle. kaltes oder heisses Wasser, um gelöst zu werden, nach Bineau 100 000 bis 200 000 Thle. Wasser. Durch diese geringe Löslichkeit reiht sich die Magnesia den Erden an und wegen derselben schmeckt sie nicht alkalisch. Gibt man aber Magnesia zu blauem Kohlaufguss, so wird derselbe grün, als Beweis, dass sie alkalisch reagirt.

Von verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure wird die Magnesia gelöst, indem lösliche Salze entstehen. Die Säuren wirken um so rascher lösend, je weniger cohärent die Magnesia ist, je weniger stark sie geglüht ist.

Die Verwendungen der Magnesia sind sehr mannichfache. Wie oben gesagt, dient sie als Arzneimittel und zwar als säuretilgendes. Begreiflich entspricht sie diesem Zwecke um so besser, je leichter löslich in Säuren sie ist; daher muss die *Magnesia usta* der Apotheken bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt werden. Lockere, leichte Beschaffenheit lässt schon auf Leichtlöslichkeit in Säuren schliessen; man prüft sie noch auf die Weise, dass man etwas derselben in Wasser rührt und Salpetersäure zufügt; sie muss sich ohne Anwendung von Wärme bald lösen. Hierbei erkennt man auch, ob das Präparat frei ist von Kohlensäure; es darf sich beim Zugeben der Säure kein Aufbrausen zeigen [1]).

Mit Wasser zerrieben und im Ueberschusse mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, gibt die Magnesia das Gegenmittel bei Vergiftungen mit weissem Arsenik (arseniger Säure), das *Antidotum Arsenici* der *Pharmacopoea Germanica.* Auch dazu ist es durchaus erforderlich, dass sie leicht löslich in Säuren, also nicht stark geglüht sei.

Manche Verwendungen der Magnesia gründen sich auf die Unschmelzbarkeit derselben und die davon mit abhängige Indifferenz. Platintiegel, welche in irdenen Tiegeln heftigem Feuer ausgesetzt werden sollen, stellt man in ein Bett von Magnesia, um die Berührung des Platins mit der Tiegelwand zu hindern. Die Rinnen von Eisenblech, auf denen Glasröhren erhitzt werden, bestreut man mit Magnesia, um das An-

---

[1]) Die entstandene Lösung wird durch Blutlaugensalz stets blau gefärbt, weil eine Spur Eisenoxyd stets vorhanden ist; salpetersaures Silber und salpetersaures Baryum geben schwache Reactionen auf Chloride und Schwefelsäuresalz; beim Uebersättigen mit Ammoniak scheiden sich Flocken von Kieselsäure aus.

schmelzen des Gases zu verhüten (siehe ferner unten). Auch zur Herstellung von Stiften, welche zum Knallgaslichte geeignet sind, wird die Magnesia angewandt, indem man sie in Matrizen von gehärtetem Stahl comprimirt.

Es war Deville[1]), welcher zuerst beobachtete, dass Magnesia von einer gewissen Dichte, mit Wasser zu einer Paste angerührt, beim Liegen unter Wasser durch Umwandlung in Hydrat zu einer durchscheinenden, krystallinischen Masse wird, deren Härte die des Marmors übertrifft. Eine eben solche Masse lieferte ein Gemenge von Magnesia und gepulverter Kreide oder gepulvertem Marmor. Dolomit, bei 300 bis 400° von Kohlensäure befreit, erhärtete unter Wasser sehr schnell zu einer Masse, deren Härte Deville wahrhaft ausserordentlich nennt. Die Magnesia besitzt also höchst bedeutende hydraulische Eigenschaften und hat wegen dieser Eigenschaft eine grosse Zukunft bei der Bereitung von hydraulischem Mörtel, künstlichen Steinen u. s. w. Schwarz[2]) fand, dass bei Rothgluth von Kohlensäure befreiter Magnesit, mit nicht zu viel Wasser zu einem Mörtelbrei angerührt, nach 12 Stunden in einer Form vollständig erstarrte und unter Wasser so hart wie Portlandcement wurde. Mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Sand lieferte der gebrannte Magnesit hydraulischen Mörtel; mit Steinbrocken, Kies u. s. w. gemengt, Beton. In Steiermark wird der Magnesit zu feuerfesten und sehr leichten Ziegeln benutzt (von Hauer[3]); auch zur Fabrikation von feuerfesten Tiegeln, namentlich für die Gussstahlfabrikation, wird die Magnesia, resp. der Magnesit, verwendet. Um diese Anwendung hat sich namentlich Caron[4]) verdient gemacht.

Die Magnesia ist eine starke Base, neutralisirt die Säuren vollständig. Die Magnesiumsalze gleichen am meisten den Zinksalzen, zum Theil auch den Calciumsalzen. Die Mehrzahl ist leicht löslich in Wasser, namentlich auch das Schwefelsäuresalz; unlöslich sind die neutralen und basischen Kohlensäure- und Phosphorsäuresalze, löslich die sauren Salze dieser Säuren. Die löslichen haben einen bitteren Geschmack, daher der früher gebräuchliche Name Bittererde für die Magnesia. Diejenigen Salze, welche nicht, wie das schwefelsaure Magnesium, aus Meerwasser, Soolwässern u. s. w. im Grossen dargestellt werden können, bereitet man mittelst kohlensauren Magnesiums (Magnesit oder *Magnesia alba*) und der betreffenden Säuren; die unlöslichen durch Wechselzersetzung.

Die löslichen Salze sind in den Lösungen durch folgendes Verhalten charakterisirt.

Natronlauge, Barytlösung, Kalkwasser fällen daraus voluminöses, weisses Magnesiahydrat.

Ammoniakflüssigkeit wirkt wie Natronlauge u. s. w., aber die Fällung ist unvollständig, weil das entstehende Ammoniumsalz mit einem Theile des Magnesiumsalzes ein lösliches Doppelsalz bildet, das durch Ammoniakflüssigkeit nicht zersetzt wird[5]). Gibt man nach der Fällung Salzsäure hinzu, bis der Niederschlag wieder gelöst ist, so entsteht nun bei erneutem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit keine Fällung; diese wird durch den jetzt darin reichlich vorhandenen Salmiak gänzlich ge-

[1]) Chem. Centralbl. 1866, 150. — [2]) Dingl. polyt. J. **186**, 26. — [3]) Dingl. pol. J. **170**, 447. — [4]) Compt. rend. **62**, 296. — [5]) Ueber die Menge der Magnesia, welche gefällt wird, siehe Pribram, Jahresber. 1866, S. 174.

hindert. Aus demselben Grunde fällen Ammoniakflüssigkeit, Natronlauge, Barytlösung, aus Lösungen der Magnesiumsalze kein Magnesiahydrat, wenn den Lösungen Salmiak in hinreichender Menge zugesetzt wurde, und aus demselben Grunde entsteht in den Lösungen durch Ammoniakflüssigkeit keine Fällung, wenn sie mit Salzsäure hinreichend sauer gemacht waren. Dies Verhalten der Magnesiumsalze ist für die analytische Chemie von grosser Wichtigkeit, weil es die Scheidung der Magnesia von denjenigen Basen ermöglicht, deren Gefälltwerden durch Ammoniakflüssigkeit das Vorhandensein von Salmiak nicht hindert, z. B. von Thonerde und Eisenoxyd.

Kohlensaures Natrium fällt weisses, hydraulisches, basisch kohlensaures Magnesium.

Kohlensaures Ammonium bewirkt selbst in concentrirten Lösungen anfangs keine Fällung, allmälig scheiden sich aber aus der damit versetzten Lösung, je nachdem weniger oder mehr kohlensaures Ammonium angewandt wurde, entweder warzenförmig gruppirte Krystalle, von wasserhaltigem kohlensaurem Magnesium, oder ein krystallinisches Doppelsalz von kohlensaurem Ammonium und kohlensaurem Magnesium ab.

Oxalsaures Ammonium oder Kalium bringt in verdünnten Lösungen keine Fällung hervor, auch nicht in den ammoniakalisch gemachten Lösungen der Salze, in denen das Gefälltwerden durch Ammoniak wegen Vorhandenseins von Salmiak gehindert ist. Dies Verhalten gibt ein Mittel zur Scheidung des Calciums von Magnesium ab, da oxalsaures Ammonium aus Lösungen der Calciumsalze oxalsaures Calcium fällt (S. 613).

Phosphorsaures Natrium fällt hydratisches phosphorsaures Magnesium; fügt man dann reichlich Ammoniakflüssigkeit hinzu, so verwandelt sich der hydratische Niederschlag in einen krystallinischen, von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium. Da phosphorsaures Magnesium in Säuren löslich ist (zu saurem Salze), so kann in sauren Lösungen von Magnesiumsalzen durch phosphorsaures Natrium keine Fällung entstehen, übersättigt man aber nach Zusatz von phosphorsaurem Natrium die Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit, so wird phosphorsaures Ammonium-Magnesium gefällt. Auch in den ammoniakalischen Lösungen, welche entstehen, wenn man zu einer sehr sauren oder viel Salmiak enthaltenden Magnesiumsalzlösung Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse gibt (siehe oben), entsteht auf Zusatz von phosphorsaurem Natrium ein Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium. Wegen der geringen Löslichkeit des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums in ammoniakalischer Flüssigkeit dient dieselbe vorzugsweise zur Erkennung und zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums.

Magnesiumsalze.

Chlormagnesium. — Formel: $MgCl_2$. — Moleculargewicht = 95. — In 100: Mg = 25·26, Cl = 74·74.

Das Chlormagnesium kommt im Meerwasser und in Salzsoolen vor.

Man erhält eine Lösung des Salzes, wenn man Salzsäure mit *Magnesia alba* neutralisirt, der Lösung ein wenig Chlorwasser zugibt, sie dann

mit einem kleinen Ueberschusse an *Magnesia alba* einige Zeit digerirt und dann filtrirt. Wird Magnesit anstatt der *Magnesia alba* genommen und auf gleiche Weise verfahren, so resultirt eine Lösung, in welcher sich neben Chlormagnesium Chlorcalcium befindet, entsprechend dem Gehalte des Minerals an kohlensaurem Calcium. Man muss das Mineral gepulvert anwenden und die Salzsäure mit ihm erwärmen; es wird in Stücken nicht von der Säure zersetzt.

Aus einer, in gelinder Wärme, schliesslich am besten über Schwefelsäure, bis zu sehr bedeutender Concentration verdampften Lösung des Salzes, schiessen monoklinische Krystalle an, welche der Formel $MgCl_2 + 6$ aq. entsprechen und das specifische Gewicht 1·558 (Filhol) besitzen. Sie sind so leicht löslich in Wasser, dass sie an der Luft zerfliessen; sie lösen sich in 0·6 Thln. kalten und in 0·273 Thln. heissen Wassers [1]). Auch in Weingeist sind sie löslich; 1 Thl. des Salzes löst sich in 5 Thln. Weingeist von 0·90, in 2 Thln. Weingeist von 0,817 specif. Gew. Dieselben Krystalle werden aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen erhalten, nachdem die weniger löslichen Salze auskrystallisirt sind; sie sind durch anhängende Mutterlauge verunreinigt, da sich diese nicht vollständig entfernen lässt (S. 317).

Versucht man das wasserhaltige krystallisirte Chlormagnesium durch Erhitzen zu entwässern oder verdampft man die Lösung des Salzes zur Trockne, so geht Salzsäure weg und es bleibt magnesiahaltiges Chlormagnesium (basisches Chlorid) zurück. Das Chlormagnesium setzt sich dabei nämlich theilweise mit Wasser um, zu Salzsäure und Magnesia, $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$. Durch dies Verhalten unterscheidet sich das Chlormagnesium von den Chloriden der folgenden Elemente dieser Gruppe und schliesst es sich an die Chloride der Erdmetalle an.

Eine salmiakhaltige Lösung von Chlormagnesium — sie enthält ein Doppelsalz von Chlorammonium und Chlormagnesium — lässt sich zur Trockne verdampfen, ohne Zersetzung zu erleiden, und aus dem trocknen Rückstande lässt sich der Salmiak durch hinreichend starkes Erhitzen entfernen; dies ist der Weg zur Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium. Man löst *Magnesia alba* in Salzsäure, wie oben angegeben, setzt zu der Lösung so viel Salmiak, dass auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht Magnesiahydrat gefällt wird (S. 722), macht die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch, trennt die sich etwa ausscheidenden Flocken von Kieselsäure durch Filtriren, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure, verdampft es zur Trockne, erhitzt den Rückstand von salmiakhaltigem Chlormagnesium (Chlorammonium-Chlormagnesium) bis zum anfangenden Verdampfen des Salmiaks, zerreibt ihn, und zwar möglichst rasch, damit er nicht Feuchtigkeit anziehe, und erhitzt ihn nunmehr im Platintiegel oder Porzellantiegel, so lange sich noch Dämpfe von Salmiak zeigen und bis das zurückbleibende Chlormagnesium geschmolzen ist, wonach man es sogleich ausgiesst.

Da das Volumen des geschmolzenen Chlormagnesiums sehr klein ist, im Vergleich mit dem Volumen des pulverigen, salmiakhaltigen Chlormagnesiums, so schmilzt man wohl, um mit kleineren Tiegeln auszukommen, erst einen Theil des pulverigen Rückstandes ein und trägt nach und nach

---

[1]) Casaseca, Compt. rend. 37, 350.

das Uebrige in das schmelzende Salz. Durch Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft und der Verbrennungsgase auf das schmelzende Salz entsteht aber dann stets etwas basisches Chlorid. Bunsen[1]) empfiehlt deshalb, die ganze Menge des Rückstandes auf einmal zu erhitzen und räth an, zum Ersatz des hierzu erforderlichen grossen Platintiegels einen grossen hessischen Tiegel zu nehmen, in dessen unteren Theil eine anschliessende Platinschale gebracht ist; in dieser sammelt sich das geschmolzene Salz an. Nach Deville schadet es nicht, wenn beim Schmelzen etwas basisches Chlorid entsteht, er sagt, dass dies beim Ausgiessen der Schmelze als Schlacke im Tiegel zurückbleibe.

Magnesia wirkt auf Salmiak so ein wie Kalk; erhitzt man ein Gemenge von beiden, so gehen Ammoniak, Wasser und der etwaige Ueberschuss an Salmiak weg und bleibt Chlormagnesium zurück. Um aber jede Spur von Magnesia auf diesem Wege in Chlormagnesium zu verwandeln, muss der Rückstand wiederholt mit Salmiak gemengt und erhitzt werden; er eignet sich deshalb nicht zur Bereitung von Chlormagnesium.

Das nach dem Schmelzen erstarrte Chlormagnesium ist eine weisse, krystallinische, aus perlglänzenden, biegsamen Krystallblättern bestehende, an der Luft zerfliessliche Salzmasse. Es lässt sich bei lebhafter Rothglühhitze in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas destilliren (wie Chlorzink), liefert dabei eine farblose, butterartige Masse, welche beim Erkalten erstarrt, undurchsichtig wird und dann aus stark glänzenden Blättchen besteht (Deville und Caron). In Wasser löst es sich unter Entwickelung von viel Wärme; wie sich die Lösung beim Verdampfen verhält, ist oben gesagt worden. Auch in Weingeist ist es löslich. Das specifische Gewicht der wässerigen Lösungen bei verschiedenem Gehalte hat Gerlach[2]) ermittelt. Ich theile die betreffende Tabelle mit, weil sie für die Darstellung von Doppelsalzen des Chlormagnesiums brauchbar ist; sie gilt für 15° C.

Procentgehalt	Specifisches Gewicht	Procentgehalt	Specifisches Gewicht	Procentgehalt	Specifisches Gewicht
1	1·0084	13	1·1130	25	1·2274
2	1·0169	14	1·1220	26	1·2378
3	1·0253	15	1·1311	27	1·2482
4	1·0338	16	1·1404	28	1·2586
5	1·0422	17	1·1498	29	1·2690
6	1·0510	18	1·1592	30	1·2794
7	1·0597	19	1·1686	31	1·2903
8	1·0684	20	1·1780	32	1·3012
9	1·0772	21	1·1879	33	1·3121
10	1·0859	22	1·1977	34	1·3230
11	1·0949	23	1·2076	35	1·3340
12	1·1040	24	1·2175		

Auch in Amylalkohol ist das Chlormagnesium löslich und lässt sich dadurch von den Chloriden des Kaliums und Natriums trennen. An Wasser gibt die Lösung alles Chlormagnesium ab (Wibel).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82, 137. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1859, 43.

Im Grossen wird Chlormagnesium in bedeutenden Mengen in den letzten Mutterlaugen bei der Verarbeitung des Carnallitsalzes, des Kainits und bei der Glaubersalzgewinnung erhalten. Diese Laugen repräsentiren ein Jahresquantum von 2 bis 3 Millionen Centner Chlormagnesium, von denen nur ein Theil Verwendung findet. Durch Eindampfen der Laugen auf 39° B. oder 1·375 specifisches Gewicht und Einfüllen der heissflüssigen Masse in Buchenholzfässer oder Petrolbarrels werden jetzt 6000 bis 8000 Tonnen des krystallisirten Salzes nach England für Zwecke der Webwaarenfabrikation gesendet (um das Trocknen der Schlichte zu verhindern). Auch als Zusatzmittel zum Wasser, mit welchem die Strassen besprengt werden, hat das Chlormagnesium seiner hygroscopischen Eigenschaften willen Anwendung gefunden. Clemm [1]) hat es zur Darstellung von Salzsäure und Chlor empfohlen; es gibt, in überhitztem Wasserdampfe erhitzt, Salzsäure; wenn es vorher mit Braunstein gemengt wurde, Chlor. Wird Magnesia mit einer 20- bis 30 procentigen Lösung von Chlormagnesium angerührt, so erhärtet die breiige Masse zu basischem Chlormagnesium, ebenso wie Zinkoxyd mit Chlorzinklösung zu basischem Chlorzink erhärtet. Nach Sorel [2]) ist diese Masse sehr geeignet zu Kitten, Cementen, künstlichen Steinen, künstlichem Elfenbein. Die Magnesia wird jedenfalls eine sehr dichte sein müssen.

Erwärmt man 30 g frisch gebrannte Magnesia mit 1500 g wässerigem Chlormagnesium in einer kohlensäurefreien Atmosphäre, so entsteht die Verbindung $MgCl_2, 10\,MgO, 18\,H_2O$ als nadelförmige Masse (O. Krause [3]), welche bei 110° 4 Mol. Wasser verliert. Bender beschreibt die Verbindungen $MgCl_2, 5\,MgO$ und $MgCl_2, 9\,MgO$ mit verschiedenem Wassergehalte, doch waren dies wahrscheinlich Gemenge. — Auch als Klärungs- und Neutralisationsmittel bei der Verarbeitung des Zuckerrübensaftes findet das Chlormagnesium Anwendung.

Erhitzt man Chlormagnesium in Ammoniakgas, so sublimirt nach Clark [4]) die Verbindung $MgCl_2, 4\,NH_3$ als lockeres Pulver. Eine Verbindung von Chlormagnesium mit Phosphoroxychlorid hat Casselmann [5]) durch Erhitzen der beiden Componenten auf 100° dargestellt. Es hat nach ihm die Zusammensetzung $MgCl_2, POCl_3$, bildet ein trocknes Pulver und zerfällt bei Glühhitze in seine Bestandtheile. Cronander [6]) gibt ihm die Formel $9\,MgCl_2, 10\,POCl_3$. Eine Verbindung mit Jodtrichlorid, entsprechend der Formel $MgCl_2, 2\,JCl_3 + 5\,aq.$, ist von Filhol erhalten worden durch Auflösen von jodsaurem Magnesium in concentrirter Salzsäure, Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung und Erkalten derselben [7]). Auch bildet es sich durch Einleiten von Chlor in Jodmagnesiumlösung, oder Vermischen von Dreifach-Chlorjod mit Chlormagnesium.

Chlorkalium-Chlormagnesium. — Die beiden Chloride bilden mit einander das rhombisch krystallisirende Doppelsalz, $KCl, MgCl_2 + 6\,aq.$ Es krystallisirt aus der schon sehr concentrirten Mutterlauge des Meerwassers und mancher Salzsoolen in rhombischen, dicken Tafeln vom hexagonalen Habitus aus (Marcet, Liebig, Schröcker). In dem Abraum-

---

[1]) Dingl. pol. J. **173**, 126. — [2]) Dingl. pol. J. **185**, 292. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 38. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **78**, 369. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **98**, 223. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **4**, 753. — [7]) J. Pharm. **25**, 442; Traité de chim. par Pelouze et Fremy.

salze des Stassfurter Steinsalzlagers kommt es in bedeutender Menge vor, als grobkörnige, fettglänzende Salzmasse vom specifischen Gewichte 1·60 nach Reichardt, 1·68 nach Bischof, theils farblos, durchscheinend, theils röthlich gefärbt von eingemengtem Eisenglimmer. H. Rose hat diesem natürlichen Doppelsalze den Namen Carnallit gegeben.

Das Doppelchlorid wird schon durch die Feuchtigkeit der Luft zerlegt; es zerfliesst nicht gleichmässig, sondern die abfliessende Lauge enthält überwiegend Chlormagnesium und es bleibt Chlorkalium zurück. 100 Thle. Wasser von 18·75° lösen nach Bischof 64·5 Thle. Carnallit. Aus einer heiss bereiteten Lösung krystallisirt überwiegend Chlorkalium und auch beim Verdampfen seiner Lösung scheidet sich anfangs Chlorkalium aus. Der Carnallit und das aus den Mutterlaugen erhaltene Salz werden auf Chlorkalium verarbeitet (S. 89). Das Doppelsalz kann also nur aus einer an Chlormagnesium reichen Lauge krystallisiren. Bei dem Verhalten des Salzes gegen Wasser scheint es auffallend, dass die Lösung desselben verdampft werden kann, ohne dass das Chlormagnesium Zersetzung erleidet. Wird die Lösung des Salzes zur Trockne verdampft und der Rückstand geschmolzen, so hat man das wasserfreie Doppelsalz, welches wie der geschmolzene Carnallit zur Darstellung von Magnesium dienen kann (S. 713). Letzterer ist auch ein Material zur Darstellung von Caesium- und Rubidiumverbindungen.

Chlorammonium-Chlormagnesium. — Das Doppelchlorid, welches die beiden Chloride mit einander bilden, entspricht dem Kaliumdoppelsalze, ist $NH_4Cl, MgCl_2 + 6 aq$. Man erhält es durch Verdampfen einer hinreichend mit Salmiak vermischten Lösung von Chlormagnesium, oder, wenn man 2 Thle. Salzsäure mit *Magnesia alba* und 1 Thl. derselben Salzsäure mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt und die gemischte filtrirte Lösung verdampft. Es bildet grosse, durchsichtige, rhombische Prismen, Würfel oder Säulen, hat ein specifisches Gewicht von 1·456 (Bödeker) und schmeckt bitter salzig. Ammoniakflüssigkeit fällt aus der Lösung des Doppelchlorids nicht Magnesia; gibt man daher zu einer Lösung von Chlormagnesium Ammoniakflüssigkeit, so wird nur ein Theil des Magnesiums als Magnesiahydrat gefällt, und in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich das Doppelsalz. Aus dieser Flüssigkeit stellten Pfaff und Hautz[1]) das Doppelchlorid dar. Löst man den durch Ammoniakflüssigkeit entstandenen Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit zu trennen, durch Zugeben von Salzsäure wieder auf, so wird nun auf erneuten Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht mehr Magnesiahydrat gefällt; die Lösung enthält dann das Doppelchlorid (S. 722). Das Salz bildet auch den wesentlichsten Bestandtheil des zur Bestimmung der Phosphorsäure dienenden Magnesiumgemisches (2. Abth., S. 359, 382; 3. Abth., S. 589).

Wird Magnesia mit Salmiaklösung digerirt, so entsteht ebenfalls eine Lösung des Doppelchlorids und Ammoniak geht weg.

Die Lösung des Doppelchlorids lässt sich zur Trockne verdampfen, ohne dass das Chlormagnesium desselben zersetzt wird; der trockne Rückstand verliert bei hinreichend starkem Erhitzen das Chlorammonium und es bleibt geschmolzenes Chlormagnesium zurück (S. 723).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 66, 250.

Chlornatrium-Chlormagnesium. — Da eine Lösung von Chlormagnesium, welche mit einer hinreichenden Menge Chlornatrium (Kochsalz) versetzt ist, sich zur Trockne verdampfen und der Rückstand schmelzen lässt, ohne dass das Chlormagnesium Zersetzung erleidet, so muss in der Lösung und im trocknen Rückstande ein Doppelchlorid enthalten sein. Poggiale[1]) will in der That die Verbindung $NaCl, MgCl_2 + H_2O$ erhalten haben.

Chlorcalcium-Chlormagnesium. — Das Doppelchlorid, $CaCl_2, 2MgCl_2 + 12$ aq., ist von Rammelsberg[2]) im dichten Anhydrit des Stassfurter Steinsalzlagers in rundlichen, durchsichtigen bis durchscheinenden, gelben Salzmassen vom specifischen Gewichte 1·671 gefunden worden; er hat es Tachhydrit genannt wegen der Leichtzerfliesslichkeit. 100 Thle. Wasser von 18·75° lösen nach Bischof 160·3 Thle. des Salzes.

Brommagnesium, $MgBr_2$. — Geringe Mengen des Bromids begleiten das Magnesiumchlorid im Meerwasser, den Salzsoolen u. s. w. Eine Lösung des Salzes wird durch Neutralisiren von Bromwasserstoffsäure mit *Magnesia alba* erhalten (siehe Chlormagnesium). Aus der über Schwefelsäure verdampften Lösung sollen nach Löwig zerfliessliche Krystalle von der Formel $MgBr_2 + 6$ aq. erhalten werden. Das specifische Gewicht der Lösung ist bei 19·5° und einem Gehalte an[3])

5 Proc. $MgBr_2$ . .	1·043	30 Proc. $MgBr_2$ . .	1·31
10 „ „ . .	1·087	35 „ „ . .	1·377
15 „ „ . .	1.137	40 „ „ . .	1·451
20 „ „ . .	1·191	45 „ „ . .	1·535
25 „ „ . .	1·247	50 „ „ . .	1·625

Beim Verdampfen der Lösung in höherer Temperatur wird das Bromid wie das Chlorid zersetzt, es geht Bromwasserstoffsäure weg und entsteht basisches Bromid, oder es scheidet sich Magnesia aus. In gleicher Weise werden die Krystalle beim Erhitzen zersetzt. Mit Bromkalium gibt das Salz, nach Löwig, das Doppelsalz, $2KBr, MgBr_2 + 6$ aq., welches in durchsichtigen, geraden, rhombischen Säulen krystallisirt.

Jodmagnesium, MgJ_2. — Begleitet in sehr geringer Menge das Chlormagnesium im Meerwasser u. s. w. Eine Lösung des Jodids resultirt durch Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit *Magnesia alba*. Aus der Lösung können durch Verdunsten über Schwefelsäure wasserhaltige Krystalle erhalten werden, indessen sehr schwierig, weil sie sehr zerfliesslich sind. Das specifische Gewicht der Lösungen ist bei 19·5° und einem Gehalte von

5 Proc. . . .	1·043	35 Proc. . . .	1·395
10 „ . . .	1·088	40 „ . . .	1·474
15 „ . . .	1·139	45 „ . . .	1·568
20 „ . . .	1·194	50 „ . . .	1·668
25 „ . . .	1·254	55 „ . . .	1·780
30 „ . . .	1·320	60 „ . . .	1·915.

---

[1]) Compt. rend. 20, 1180; Traité de chim. par Pelouze et Fremy. — [2]) Pogg. Ann. 98, 261. — [3]) Nach Kremer's Bestimmungen (Pogg. Ann. 108, 118) von Gerlach berechnet (Zeitschr. anal. Chem. 8, 285.

Das Jodid wird wie das Bromid und Chlorid zersetzt, aber noch leichter.

Fluormagnesium, $MgFl_2$. — Das Fluorid findet sich in der Natur als Sellaït in kleinen, durchscheinenden, quadratischen Krystallen; es ist in Wasser und wässeriger Flusssäure unlöslich (Berzelius) und entsteht beim Zusammenbringen von Flusssäure mit *Magnesia alba*. Beim Verdampfen hinterbleibt es als weisses, amorphes Pulver, das beim Schmelzpunkte des Gusseisens schmilzt und in glänzenden Krystallblättchen erstarrt. Grössere Krystalle von der Form des Sellaïts werden durch Umschmelzen mit Chlorkalium oder Chlornatrium erhalten[1]). Nach Fr. Röder erhält man es in vierseitigen Nadeln von grosser Härte durch Schmelzen von 5 Thln. Chlormagnesium mit 4 Thln. Fluornatrium und 4 Thln. Kochsalz. Specifisches Gewicht 2·857.

Fluornatrium-Fluormagnesium, $NaFl, MgFl_2$. — Gibt man Magnesia zu einer Lösung von Fluornatrium, so erfolgt nicht vollständige Umsetzung zu Natronhydrat und Fluormagnesium, sondern man erhält nur $^2/_3$ des Natriums des Fluornatriums als Natronhydrat, indem $^1/_3$ des Fluornatriums mit Fluormagnesium ein Doppelfluorid von angegebener Zusammensetzung bildet (Tissier[2]): $3 NaFl + Mg(OH)_2 = 2 NaOH + NaFl, MgFl_2$. Die Magnesia wirkt also auf Fluornatrium anders als Kalk — dieser setzt sich damit vollständig zu Fluorcalcium und Natronhydrat um — sie kann also den Kalk bei der Verarbeitung des Kryoliths nicht vertreten (S. 423, Sauerwein's Verfahren). Tissier glaubt, dass das Doppelfluorid von Fluornatrium und Magnesiumfluorid sich sehr gut zur Darstellung von Magnesium eigne, da das entstehende Fluornatrium wieder Material zur Bereitung des Doppelfluorids sei. Geuther[3]) fand das Doppelfluorid, in Würfeln krystallisirt, in der Schlacke von der Bereitung des Kieselmagnesiums nach seinem Verfahren.

Unterchlorigsaures Magnesium. — Wird Chlorgas in Wasser geleitet, worin Magnesia aufgeschlämmt ist, so entsteht eine Lösung, welche das Salz neben Chlormagnesium enthält. Auch durch Wechselzersetzung der Lösungen von Chlorkalk und Bittersalz wird eine solche Lösung erhalten. Die Lösungen sind Bleichflüssigkeiten; sie wirken rascher als Chlorkalkflüssigkeit, weil das unterchlorigsaure Magnesium leichter zersetzbar ist als der Chlorkalk; auch zeigt sich keine alkalische Nebenwirkung, wie bei dieser. Sie werden zum Bleichen von zarten Stoffen und Stroh angewandt (Bolley[4]).

Chlorsaures Magnesium. — Die durch Wechselzersetzung der Lösungen von chlorsaurem Baryum und Bittersalz entstehende Lösung des Salzes gibt beim Verdampfen über Schwefelsäure eine krystallinische, zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Salzmasse von $Mg(ClO_3)_2 + 6$ aq., die beim Erhitzen auf 40^0 schmilzt, bei etwa 120^0 Wasser, Sauerstoff und Chlor ausgibt, Chlormagnesium und Magnesia hinterlässt (Wächter[5]).

---

[1]) A. Cossa, Zeitschr. f. Krystallogr. [2] **1**, 207. — [2]) J. pr. Chem. **90**, 50. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1865, 173. — [4]) J. pr. Chem. **99**, 329. — [5]) J. pr. Chem. **30**, 321.

Ueberchlorsaures Magnesium. — Das aus Ueberchlorsäure und aus *Magnesia alba* darzustellende Salz krystallisirt, nach Serullas, in langen Säulen, welche zerfliesslich und in Alkohol löslich sind.

Bromsaures Magnesium. — Die Lösung des Salzes, welche mittelst wässeriger Bromsäure und *Magnesia alba* erhalten wird, gibt beim Verdampfen reguläre Octaëder von der Formel $Mg(BrO_3)_2 + 6$ aq. und dem specifischen Gewicht 2·289 (Topsoë). Sie sind leicht löslich, schmelzen beim Erwärmen im Krystallwasser, entlassen dies bei 200° C., wonach das rückständige Salz in höherer Temperatur Brom und Sauerstoff ausgibt, mit Zurücklassung von Magnesia (Rammelsberg [1]).

Jodsaures Magnesium. — Die aus wässeriger Jodsäure und *Magnesia alba* zu erhaltende Lösung des Salzes gibt, nach Millon, beim Verdampfen das Salz, $Mg(JO_3)_2 + 4$ aq., welches, nach Ditte, in schönen, stark glänzenden, jedoch nicht genau messbaren Krystallen des monoklinen Systems erhalten werden kann. Von dem Wasser soll $^1/_6$ Mol. noch nicht bei 150° C. weggehen, erst bei 210° C. entweichen; beim Erhitzen auf 150° C. soll es schwer löslich werden.

Ueberjodsaures Magnesium. — Löst man kohlensaures Magnesium in wässeriger Ueberjodsäure, so scheiden sich prismatische Krystalle von Dimagnesiumperjodat, $Mg_2J_2O_9 + 12H_2O$ (dimesohyperjodsaures Magnesium), aus, welche bei 100° 9 Mol. Wasser verlieren [2]). Auch ein Salz mit 15 Mol. Wasser ist dargestellt (Rammelsberg [3]). Aus der von den Krystallen des beschriebenen Salzes getrennten Lösung scheidet sich das Monomagnesiumperjodat, $Mg(JO_4)_2 + 10H_2O$, aus. Sättigt man wässerige Ueberjodsäure fast ganz mit kohlensaurem Magnesium, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver, das Tetramagnesiumperjodat, $Mg_4J_2O_{11}$, mit 6 oder 9 Mol. H_2O aus.

Schwefligsaures Magnesium. — Wird *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit geleitet, so entsteht eine Lösung des Salzes, welche, zur Krystallisation verdampft, kleine, glänzende, hexagonale Krystalle von $MgSO_3 + 6$ aq. gibt. Sie sind in etwa 20 Thln. Wasser löslich, verwandeln sich an der Luft allmälig in Schwefelsäuresalz. Das Wasser geht daraus vollständig erst bei 200° C. weg, wobei aber zugleich schweflige Säure entweicht. Bei Ausschluss der Luft geglüht, hinterlassen sie einen Rückstand von Magnesia und schwefelsaurem Magnesium (Rammelsberg [4]). Muspratt [5]) gibt an, ein Salz mit 3 Mol. Wasser erhalten zu haben, was indess Rammelsberg nicht erhalten konnte.

Schwefligsaures Ammonium-Magnesium. — Aus der gemischten Lösung von schwefligsaurem Ammonium und schwefligsaurem Magnesium krystallisirt (monoklinisch) das Salz $(NH_4)_2SO_3 + 3MgSO_3 + 18$ aq. (Rammelsberg [6]).

---

[1]) Pogg. Ann. **52**, 89. — [2]) Langlois, Ann. chim. phys. [3] **34**, 268. — [3]) Pogg. Ann. **134**, 499. — [4]) Pogg. Ann. **67**, 220. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **58**, 275. — [6]) Pogg. Ann. **94**, 507.

Schwefelsaures Magnesium. — Formel: $MgSO_4$. — Moleculargewicht = 120. — In 100: MgO = 33·3, SO_3 = 66·7. — Bittersalz (*Sal amarum*), $MgSO_4 + 7\,aq.$ — Moleculargewicht = 246. — In 100: MgO = 16·26, SO_3 = 32·52, H_2O = 51·22.

Das Meerwasser und viele Salzsoolen enthalten schwefelsaures Magnesium; bei der Gewinnung des Kochsalzes aus diesen Wässern häuft es sich in den Mutterlaugen an. In einer Schicht des Stassfurter Steinsalzlagers kommen, theils in bis fussstarken Bänken, wechsellagernd mit Steinsalz, theils mit Steinsalz verwachsen, grauweisse, durchscheinende, an der Luft trübe werdende Salzmassen vor, die sich durch Träglöslichkeit auszeichnen. Reichardt erkannte dieselben als schwefelsaures Magnesium mit geringem Wassergehalte und nannte sie Kieserit. Man gibt diesem Salze jetzt ziemlich allgemein die Formel $MgSO_4 + H_2O$. Rammelsberg hält es für wahrscheinlich, dass es ursprünglich wasserfrei sei. Auch Doppelsalze von schwefelsaurem Magnesium und Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium, diesem und schwefelsaurem Calcium, finden sich in dem fraglichen Salzlager (S. 87, 121, 611). Das leicht lösliche Bittersalz, $MgSO_4 + 7\,aq.$, tritt in der Natur als Auswitterung auf, wo die Bedingungen zu seiner Entstehung vorhanden sind (siehe unten), und bedeutende Ablagerungen dieses Salzes werden, nach Ramon de Luna, in Spanien bei Madrid, nach Forbes, in Peru angetroffen [1]).

Da aus den Lösungen des schwefelsauren Magnesiums unter den gewöhnlichen Umständen stets das Salz mit 7 Mol. Wasser, das Bittersalz, krystallisirt, so ist es dies Salz, welches fabrikmässig für den Handel dargestellt wird. Beträchtliche Mengen des Salzes können aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen gewonnen werden, worüber bei der Verarbeitung dieser Mutterlaugen (Seite 311 u. f.) ausführlich geredet ist. Ich will nochmals hervorheben, dass es selbst aus solchen Mutterlaugen krystallisirt, welche kein schwefelsaures Magnesium, sondern Chlormagnesium enthalten, wenn man denselben schwefelsaures Natrium zugibt; es entsteht dann durch Umsetzung. Bei dem jetzigen Preise des Bittersalzes und Glaubersalzes ist dies indess nicht lohnend. Unter Umständen kann es vortheilhaft sein, das Chlormagnesium dieser Mutterlaugen durch Schwefelsäure in schwefelsaures Magnesium umzuwandeln. Von einer anderen Art und Weise, dieselben auf Bittersalz zu verarbeiten, wird unten geredet werden.

Die lohnendste Quelle des Bittersalzes ist der Stassfurter Kieserit. Das Abraumsalz enthält etwa 16 Proc. desselben, das Magnesiumsulfat muss also von einer grossen Menge fremder Salze getrennt werden. Das Abraumsalz und die Rückstände der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit, welche Magnesiumsulfat enthalten, werden dazu auf feine Siebe gebracht und diese in Wasser gehängt. Die löslichen Salze: Kochsalz, Chlorkalium, Carnallit, Chlorcalcium u. s. w. gehen in Lösung, während der in der Lauge unlösliche Kieserit als feines Mehl durch die Maschen des Siebes geht. Auf dem Siebe bleiben grössere Steinsalzstücke, Anhydrit und sonstige Unreinigkeiten zurück. Lässt man das abgesetzte Kieseritmehl unter einem Strome kalten Wassers durch eine lange Rinne fliessen, so setzt sich zuerst der schwere Anhydrit ab, dann der Kieserit, während

---

[1]) J. pr. Chem. 66; Forbes, Jahresber. f. Chem. 1866, 951.

ein feiner etwas Boracit enthaltender Thonschlamm mit fortgerissen wird. Das Kieseritmehl wird dann in conische, hölzerne Formen gebracht, worin es zu einer steinharten, cementartigen Masse erstarrt. Das Erhärten beruht darauf, dass ein Theil des schwefelsauren Magnesiums 7 Mol. Wasser aufnimmt, krystallisirt und das so entstandene Bittersalz das Kieseritmehl zusammen kittet. Diese Kieseritsteine liefern geglüht und gemahlen ein schwefelsaures Magnesium von 80 bis 90 Proc., mit nur 1 bis 2 Proc. Kochsalz, das für gewisse Industriezweige, besonders für die Appretur der Baumwollengewebe, ohne Weiteres Verwendung finden kann. Zur Darstellung von krystallisirtem Bittersalz werden die Steine, nachdem sie an der Luft etwas verwittert, also durch Aufnahme von Wasser löslicher geworden sind, in heissem Wasser unter Einströmen von Dampf gelöst. Die Laugen geben beim Erkalten in flachen eisernen Gefässen reichliche Krystallisationen von Bittersalz. Die Krystalle werden durch Waschen mit reinem, kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und bei einer Temperatur, welche, um Verwitterung zu vermeiden, 30^0 nicht übersteigen darf, getrocknet. Exportirt wird bedeutend mehr Kieserit als Bittersalz, da ersterer mindestens 60 Proc. wasserfreies Magnesiumsulfat, letzteres dagegen nur 48 Proc. dieses Salzes enthält. In Stassfurt könnte jährlich etwa eine Million Centner Kieserit pro Jahr producirt werden, für diese Menge ist aber trotz des bedeutenden Exportes nach England und Amerika keine Verwendung. Es wird etwa $^1/_3$ dieses Quantums, 360 000 Centner pro Jahr dargestellt. Der Preis des rohen Kieserits beträgt 0·3 bis 0·8 Mark pro 100 kg ab Stassfurt; vor einigen Jahren war der Preis desselben in Folge von Ueberproduction auf 3 Pfennig pro Centner herabgedrückt [1]).

Die meisten übrigen Gewinnungsmethoden für Bittersalz stehen den aus den Stassfurter Abraumsalzen an Einfachheit und Wohlfeilheit nach. Zunächst erhält man Bittersalz als Nebenproduct bei der Entwickelung von Kohlensäure aus Magnesit und Schwefelsäure zur Bereitung von kohlensäurehaltigen Wässern oder doppeltkohlensaurem Natrium.

Da der Serpentin, welcher wesentlich eine Verbindung von Magnesiahydrat und kieselsaurem Magnesium ist, feingepulvert nicht schwierig durch Schwefelsäure zersetzt wird, so kann auch dieser zur Darstellung von Bittersalz dienen.

Auf die Eigenschaft der löslichen Magnesiumsalze, durch Kalk so zersetzt zu werden, dass Calciumsalz entsteht und Magnesiahydrat gefällt wird, gründet sich die Möglichkeit, Dolomite (Magnesiakalkstein) zur Darstellung von Bittersalz zu benutzen. Der Dolomit wird durch Glühen (Brennen) von Kohlensäure befreit, aus dem zurückbleibenden Gemenge von Kalk und Magnesia entfernt man durch Salzsäure (die jetzt bekanntlich sehr billig ist) den Kalk, das zurückbleibende, ausgewaschene Magnesiahydrat löst man in Schwefelsäure. Salzsäure nimmt nämlich, aus angegebenem Grunde, aus dem Gemenge nicht früher Magnesia auf, als bis der Kalk vollständig entfernt ist. Da Kalk von Wasser weit reichlicher gelöst wird als Magnesia, so kann man auch vor der Behandlung mit Salzsäure einen Theil des Kalks durch Wasser beseitigen.

Das erwähnte Verhalten der löslichen Magnesiumsalze gegen Kalk ermöglicht auch die Abscheidung der Magnesia, behufs deren Umwand-

---

[1]) Hoffmann's Bericht über die Entwickel. der chem. Ind. 1, 363 u. 560.

lung in Bittersalz aus Mutterlaugen, welche solche Salze enthalten. Man kann z. B. aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, welche Chlormagnesium enthalten, durch Kalkmilch Magnesiahydrat fällen und dieses in Schwefelsäure lösen.

Wasserhaltiges kohlensaures Magnesium und Gyps setzen sich bei Gegenwart von Wasser um zu schwefelsaurem Magnesium und kohlensaurem Calcium. Uebergiesst man z. B. *Magnesia alba* und gepulverten Gyps mit Wasser, so entsteht eine Lösung von schwefelsaurem Magnesium. Die Umsetzung kann nur sehr allmälig erfolgen, nämlich in dem Maasse, als der Gyps nach und nach gelöst wird; beschleunigt wird sie durch das Vorhandensein von Kohlensäure, weil diese lösend auf das kohlensaure Magnesium wirkt. Findeisen[1]) hat auf diese Umsetzung ein Verfahren zur Darstellung von Bittersalz gegründet, und auf derselben beruht häufig die Entstehung von Bittersalz in der Natur.

Findeisen glüht Dolomit in Retorten nur so stark, dass das kohlensaure Magnesium, nicht aber das kohlensaure Calcium die Kohlensäure verliert, lässt den Glührückstand, mit Gyps gemengt und befeuchtet, längere Zeit an der Luft liegen und laugt dann aus. Die Magnesia des geglühten Dolomits verwandelt sich, wenn sie befeuchtet der Luft ausgesetzt ist, in kohlensaures Magnesium, und diese setzt sich mit dem Gyps in angegebener Weise um. Da die Umwandlung der Magnesia in kohlensaures Magnesium durch die Kohlensäure der Luft nur langsam erfolgen kann, so enthält die durch Auslaugen der Masse resultirende Lösung keineswegs die der vorhandenen Magnesia entsprechende Menge Bittersalz; der Rückstand vom Auslaugen wird deshalb abermals der Einwirkung der Luft ausgesetzt, dann wieder ausgelaugt und so wird fortgefahren, so lange noch Bittersalz entsteht. Begreiflich beschleunigt directe Zuführung von Kohlensäure den Process der Bildung von Bittersalz, weil sie die Umwandlung der Magnesia in kohlensaures Magnesium beschleunigt. Entwickelt man die hierzu erforderliche Kohlensäure aus Dolomit durch Schwefelsäure, so wird der dabei bleibende Rückstand ebenfalls auf Bittersalz verarbeitet; Wasser löst das schwefelsaure Magnesium aus demselben, lässt den Gyps grösstentheils ungelöst.

Wo in der Natur Gypslösung mit kohlensaurem Magnesium von geeigneter Beschaffenheit zusammentrifft, muss, nach Vorstehendem, Bittersalz entstehen, das entweder auswittert oder bei reichlich vorhandenem Wasser in Lösung geht. Die berühmten böhmischen Mineralwässer von Saidschütz, Sedlitz und Püllna, welche wegen ihres Gehalts an Bittersalz den Namen Bitterwasser führen, bilden sich auf diese Weise. Man gräbt in den dortigen Mergel Gruben; in diesen sammelt sich das Bitterwasser an und je länger dies darin steht, desto reichhaltiger an Bittersalz wird es. Der Gyps, welcher in dem Mergel vorkommt und welcher sich löst, zersetzt sich mit dem kohlensauren Magnesium des Mergels. Da nach neuerer Erfahrung wasserfreies kohlensaures Magnesium, wie es als Magnesit oder im Dolomit vorkommt, mit Gyps sich nicht umsetzt, so muss nach Hunt[2]) in dem Mergel wasserhaltiges kohlensaures Magnesium vorhanden sein. Möglich indess, dass das in dem Mergel in sehr grosser

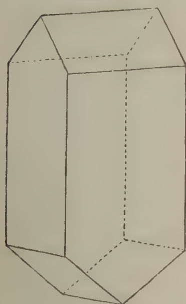
[1]) Wagner's Jahresber. 1860, 255. — [2]) Jahresber. 1866, 175, auch Gössmann daselbst.

Zertheilung vorhandene wasserfreie kohlensaure Magnesium doch zersetzt wird. In früherer Zeit wurde das Bittersalz vorzüglich durch Verdampfen der Bitterwässer dargestellt.

In der Nähe von Genua verarbeitet man einen Serpentin, welcher Schwefelkies und Kupferkies eingesprengt enthält, auf Bittersalz. Man röstet das Gestein, setzt es dann behufs der Verwitterung, vor Regen geschützt, aber unter öfterem Befeuchten mit Wasser längere Zeit der Einwirkung der Luft aus und laugt es dann aus. Die Lauge enthält schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupfer. Man fällt aus derselben das Kupfer durch Eisen, zersetzt das Eisensalz (welches zweckmässig durch Chlor in Oxydsalz verwandelt wird) durch eine eben ausreichende Menge von Kalk oder gebrannten Dolomit[1]) und verdampft die geklärte Lösung des schwefelsauren Magnesiums zur Krystallisation. Der chemische Vorgang ist bei dieser Verarbeitung des Gesteins wesentlich der folgende. Bei dem Rösten entsteht aus den Kiesen schweflige Säure, diese wirkt auf das Magnesiumsilicat zersetzend, erzeugt unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft schwefelsaures Magnesium; gleichzeitig entstehen schwefelsaures Kupfer und schwefelsaures Eisenoxydul. Das letztere wird bei dem Verwittern theilweise zu basischem Oxydsalze unter Freiwerden von Schwefelsäure, die ebenfalls eine zersetzende Wirkung auf das Gestein ausübt.

Auf gleiche Weise entsteht schwefelsaures Magnesium bei der Verarbeitung von Alaunerde und Alaunschiefer auf Alaun, wenn dieselben Magnesia enthalten. Es findet sich daher in der Mutterlauge mancher Alaunwerke und kann aus dieser gewonnen werden. Aus den eingedampften Laugen krystallisirt ein Salzgemenge aus, das wesentlich aus Bittersalz, schwefelsaurem Eisenoxydul und Alaun besteht und dem noch Mutterlauge anhängt, worin sich freie Schwefelsäure und leicht lösliche Salze, so schwefelsaure Thonerde befinden. Gibt man zu der Lösung dieses Salzgemenges Magnesiahydrat (aus geglühtem Dolomit auf oben angegebene Weise erhalten), so wird die freie Schwefelsäure neutralisirt, und digerirt man sie unter häufigem Umrühren mit einem Ueberschusse des Hydrats bei Zutritt der Luft, so scheiden sich Thonerdehydrat und Eisenoxydoxydulhydrat aus und es resultirt eine Lösung von schwefelsaurem Magnesium, welche durch Eindampfen und Krystallisiren Bittersalz liefert. So wird in England operirt. Es dürfte sich auch hier empfehlen, das Eisenoxydulsalz der Lauge vor deren Behandlung mit Magnesiahydrat durch Chlor in Oxydsalz umzuwandeln.

Fig. 153.



Das Bittersalz krystallisirt aus einer heissen, mässig concentrirten Lösung beim Erkalten, oder beim langsamen Verdunsten einer Lösung in grossen, vierseitigen, rechtwinkeligen Säulen (rhombisch, 2- und 2gliedrig, Fig. 153), welche isomorph sind mit den ebenfalls 7 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen des schwefelsauren Zinks und Nickels.

---

[1]) Aus Lösungen, welche Salze der Basen R_2O_3 und RO enthalten, werden durch stärkere Basen stets die ersteren früher als die letzteren gefällt.

Das specifische Gewicht der Krystalle ist 1·694, im Mittel der vorliegenden Bestimmungen. Das gewöhnliche Bittersalz des Handels besteht aus kleinen, nadelförmigen Krystallen; sie werden aus einer sehr stark eingedampften Lösung, durch rasche Krystallisation oder durch gestörte Krystallisation erhalten. Lässt man eine Lösung des Salzes, welche kochend 34° B. zeigt, klar filtrirt in einem Gefässe erkalten, das mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben ist, so kann dieselbe bei gehöriger Ruhe auf + 8° abkühlen, ohne zu krystallisiren; wird dann die Krystallisation durch Berührung mit einem Stabe, durch Einwerfen eines Krystalls, durch Erschütterung u. s. w. eingeleitet, so entstehen äusserst zarte, seidenglänzende Nadeln.

Vollkommen rein zeigt das Bittersalz Neigung zum Verwittern; das gewöhnliche ist nicht selten etwas feucht vom anhängenden Chlormagnesium. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; 100 Wasser nehmen bei mittlerer Temperatur 125, bei 0° 53·8 krystallisirtes Salz auf. Auf wasserfreies Salz bezogen lösen 100 Thle. Wasser nach Mulder's Berechnung der Versuche von Gay-Lussac, Tobler u. A.:

bei 0° . . .	25·76	Thle.	bei 60° . . .	55	Thle.
„ 5° . . .	29·3	„	„ 65° . . .	57·3	„
„ 10° . . .	31·5	„	„ 70° . . .	59·6	„
„ 15° . . .	33·8	„	„ 75° . . .	61·9	„
„ 20° . . .	36·2	„	„ 80° . . .	64·2	„
„ 25° . . .	38·5	„	„ 85° . . .	66·5	„
„ 30° . . .	40·9	„	„ 90° . . .	68·9	„
„ 35° . . .	43·3	„	„ 95° . . .	71·4	„
„ 40° . . .	45·6	„	„ 100° . . .	73·8	„
„ 45° . . .	48·0	„	„ 105° . . .	76·2	„
„ 50° . . .	50·3	„	„ 108·4° . . .	77·9	„
„ 55° . . .	52·7	„			

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt nach Griffith bei 105°, nach Mulder bei 108·4°. Der Gefrierpunkt des Lösungswassers liegt pro 1 g $MgSO_4 + 7 H_2O$ auf 100 g Wasser um 0·072° unter 0° (Rüdorff[1]), de Coppet[2]). Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Gerlach bei 15° und einem Gehalte von

1 Proc. $MgSO_4$ . . .	1·01031	14 Proc. $MgSO_4$ . . .	1·15083
2 „ „ . . .	1·02062	15 „ „ . . .	1·16222
3 „ „ . . .	1·03092	16 „ „ . . .	1·17420
4 „ „ . . .	1·04123	17 „ „ . . .	1·18618
5 „ „ . . .	1·05154	18 „ „ . . .	1·19816
6 „ „ . . .	1·06229	19 „ „ . . .	1·21014
7 „ „ . . .	1·07304	20 „ „ . . .	1·22212
8 „ „ . . .	1·08379	21 „ „ . . .	1·23465
9 „ „ . . .	1·09454	22 „ „ . . .	1·24718
10 „ „ . . .	1·10529	23 „ „ . . .	1·25972
11 „ „ . . .	1·11668	24 „ „ . . .	1·27225
12 „ „ . . .	1·12806	25 „ „ . . .	1·28478
13 „ „ . . .	1·13945		

[1]) Pogg. Ann. **145**, 607. — [2]) Ann. chim. phys. [4] **24**, 531.

Die wässerige Lösung schmeckt bitter salzig. Von absolutem Alkohol wird Bittersalz nicht gelöst, wässeriger Alkohol löst etwas. 100 Thle. wässeriger Alkohol lösen bei 15° und einem Gehalte an absolutem Alkohol von 10 Proc. 39·3, von 20 Proc. 21·3, von 40 Proc. 1·62 Thle. $MgSO_4 + 7 H_2O$ (Schiff [1]). Bei höherer Temperatur steigt die Löslichkeit, nach Gerardin, proportional der Temperatur.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz im Krystallwasser; es verliert 6 Mol. Wasser unter 150° C., aber das letzte Molecül bleibt noch bei 200° C. zurück. Dies eine Molecül Wasser wird deshalb von Graham Constitutionswasser genannt, oder Halhydratwasser, weil es durch verschiedene Salze vertreten werden kann und man schreibt wohl die Formel für das Salz $MgSO_4 + H_2O + 6$ aq. (vergl. S. 44). Das bei hinreichend hoher Temperatur vollständig entwässerte Salz, das wasserfreie schwefelsaure Magnesium, ist eine weisse Salzmasse vom specifischen Gewichte 2·607 nach Karsten, 2·628 nach Filhol, welche bei Glühhitze schmilzt und erst in sehr hoher Temperatur etwas zersetzt wird. Das Verhalten des Salzes in hoher Temperatur bei Gegenwart von Wasserdampf, Kohle u. s. w. wird später bei der Verwendung desselben besprochen werden.

Wie oben gesagt, krystallisirt das Bittersalz rhombisch; da es mit dem monoklinischen Eisenvitriol zusammen krystallisiren kann, so ist es dimorph. Es wurde sogar eine Zeit lang für trimorph gehalten. Marignac erhielt nämlich aus einer übersättigten Lösung des Salzes Krystalle, welche sich vom Bittersalze durch grössere Löslichkeit und dadurch unterschieden, dass sie, aus der Lösung genommen, trübe wurden, deren Wassergehalt aber, wie der des Bittersalzes, 7 Mol. betrug. Er betrachtete diese Krystalle als rhomboëdrische; Kopp [2]) hat indess ermittelt, dass sich deren Form auf die Form des gewöhnlichen Bittersalzes zurückführen lässt.

Das schwefelsaure Magnesium kann, ausser mit 7 Mol. Wasser, mit anderem Wassergehalte krystalliren. Dampft man eine Lösung von Bittersalz bis zur Krystallhaut ein und lässt man sie dann an einem warmen Orte (70° C. Marignac) krystallisiren, so entstehen kleine, monoklinische Krystalle, welche nur 6 Mol. Wasser enthalten. Erhitzt man Krystalle von Bittersalz auf 52° C., so werden sie undurchsichtig, indem sie sich unter Verlust von 1 Mol. Wasser in ein Aggregat von Krystallen desselben Salzes verwandeln (Mitscherlich). Bei dem Gefrierpunkte gibt eine Lösung von Bittersalz Krystalle, deren Wassergehalt 12 Mol. beträgt, davon treten 5 Mol. aus, sobald die Temperatur über 0° steigt (Fritzsche).

Leitet man zu Bittersalz Salzsäure, so wird diese lebhaft absorbirt und man erhält eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich bei weiterem Einleiten Krystalle, wahrscheinlich von wasserfreiem Magnesiumsulfat, ausscheiden (Hensgen [3]).

Die Verwendung des schwefelsauren Magnesiums ist eine sehr vielseitige. Die grösste Menge desselben wird in den Appreturanstalten Englands zum Beschweren der baumwollenen Gewebe verwandt. Auch dient es zur Darstellung von Kaliumsulfat (H. Grüneberg), von Permanentweiss (schwefelsaurem Baryum) und als Düngemittel in der Landwirthschaft statt des Gypses (Pincus). Es findet ferner bei der Alaunfabri-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 365. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1863, 192. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **10**, 259.

kation, in der Färberei von Wolle mit Anilinfarben und zum Klären und Entfärben der Rübensäfte Anwendung. In der Heilkunde wird es als salziges Abführungsmittel benutzt. Die Reinheit, welche es für diese Verwendung haben muss, gibt sich im Allgemeinen hinreichend durch Farblosigkeit und Trockenheit zu erkennen. Es muss mit Wasser eine klare, neutrale Lösung geben; in dieser darf Silbersalzlösung nur Spuren von Chloriden anzeigen und dürfen Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz keine Reaction hervorbringen. Der Apotheker hat zu beachten, dass Bittersalz im Aeussern nicht von Zinkvitriol (schwefelsaurem Zink) zu unterscheiden ist, dass also eine Verwechselung mit diesem stattfinden kann. Die Lösung des Zinkvitriols reagirt sauer und wird durch Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz weiss gefällt. — Dass es zur Darstellung von anderen Magnesiumsalzen dienen kann, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Eine Lösung von 1 Thl. Bittersalz, 1 Thl. Salmiak in 8 Thln. Wasser, vermischt mit 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit und nach einigen Tagen filtrirt, ist die Magnesiaflüssigkeit der Laboratorien, welche zur Fällung der Phosphorsäure dient (2. Abth., S. 359, 376, 382).

Eine interessante Verwendung des Salzes ist die zum Ueberziehen von Glastafeln mit einer schönen Krystallisation. Man gibt zu einer concentrirten Lösung des Salzes Dextrin, streicht die klare, filtrirte Lösung mittelst eines breiten Pinsels auf die Glastafel und lässt diese, vollkommen wagerecht, bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur liegen. Nach etwa 15 Minuten ist ein wundervoller, den Eisblumen an den Fensterscheiben ganz ähnlicher Krystallüberzug entstanden, dessen Ansehen verschieden ist, nach der Concentration der Lösung, nach der Temperatur beim Aufstreichen und je nachdem man dicker oder dünner gestrichen hat. Der Ueberzug haftet fest und kann durch Ueberziehen mit Schellacklösung oder Dammarlösung fixirt werden. Besonders schön macht er sich auf gefärbtem Glase (Kuhlmann, Böttger[1]). — Auch auf Papier lässt sich mit der Lösung eine solche Krystallisation hervorbringen und dazu nämlich zur Bereitung des sogenannten Eispapiers oder Perlmutterpapiers ist dieselbe, anstatt der Lösung von Bleizucker, der giftig ist und durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird, von Puscher[2]) empfohlen. — Man löst 6 Thle. Bittersalz in 6 Thln. Wasser und 6 Thln. Dextringummischleim (aus 4 Thln. Dextringummi und 12 Thln. Wasser kalt bereitet und durch Absetzen oder Coliren geklärt), fügt $^1/_4$ Thl. Glycerin hinzu und kocht einmal auf. Mit dieser etwas erkalteten Lösung bestreicht man gleichmässig das trockne Papier, das vorher, wenn nöthig, mit einer dünnen Gelatinelösung grundirt ist, und breitet es im warmen Zimmer auf einer Tischplatte aus. Nach 10 bis 15 Minuten ist die Krystallisation entstanden. Um dem Papiere mehr Glanz zu geben und damit man gut darauf schreiben kann, muss dasselbe zwischen Walzen oder in einer Presse geglättet werden. Begreiflich sind auch gefärbte Papiere geeignet.

Wo Bittersalz nicht anders vortheilhaft zu verwerthen ist, kann es zur Darstellung von schwefelsaurem Natrium benutzt werden. Man erinnere sich, dass aus einer Lösung von Bittersalz und Kochsalz bei strenger Kälte Glaubersalz auskrystallisirt (S. 328). Ramon de Luna[3])

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1864, 313. Die Menge des Dextrins ist nicht angegeben; die Vorschrift zur Bereitung des Eispapiers kann als Anhaltspunkt dienen. — [2]) Dingl. polyt. J. **187**, 258. — [3]) J. pr. Chem. **66**, 256.

verarbeitet das natürliche spanische Bittersalz auf andere Weise auf schwefelsaures Natrium. Er erhitzt ein Gemenge aus $1^3/_4$ Thln. des leicht getrockneten Salzes und 1 Thl. Kochsalz zum dunklen Rothglühen; es geht Salzsäure weg und es bleibt schwefelsaures Natrium, gemengt mit Magnesia, zurück. Zur Verwerthung des Kieserits sind von Clemm[1]) interessante Vorschläge gemacht worden, welche begreiflich auch für Bittersalz gelten. Sie gründen sich wesentlich auf das folgende Verhalten des Kieserits. Der Kieserit entlässt, wenn er in einer Atmosphäre von Wasserdampf geglüht wird, die Schwefelsäure fast ganz unzersetzt; sie kann in gekühlten Bleikammern verdichtet werden; der Rückstand ist Magnesia. Kieserit, überhaupt schwefelsaures Magnesium, mit Kohle gemengt geglüht, gibt schweflige Säure und Kohlensäure (Kohlenoxyd?); es bleibt Magnesia. Die schweflige Säure kann in Bleikammern in Schwefelsäure verwandelt werden. Es fragt sich, ob das gleichzeitige Auftreten von Kohlensäure und resp. Kohlenoxyd nicht störend ist. Ein Gemenge von Kieserit und Kochsalz, in Wasserdampf geglüht, gibt Salzsäure und es hinterbleibt schwefelsaures Natrium (siehe oben). Werden gleiche Molecüle Kieserit und Kochsalz mit Wasser anhaltend gekocht, so entsteht Chlormagnesium und ein Doppelsalz von schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Magnesium, das sich ausscheidet und herausgekrückt werden kann. Aus der Lösung desselben krystallisirt Glaubersalz[2]). Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung der resultirenden Substanzen muss ich auf die angezogenen Artikel verweisen; nur das mag noch gesagt sein, dass die Magnesia sich durch Kohlensäuregas leicht in wasserhaltiges kohlensaures Magnesium verwandeln lässt, welches durch Wechselzersetzung mit Gyps Bittersalz liefert.

Saures schwefelsaures Magnesium. — Entwässertes Bittersalz wird von heisser concentrirter Schwefelsäure in bedeutender Menge gelöst; aus der Lösung erhielt Schiff[3]) verschobene, sechsseitige Tafeln, die nach seiner Untersuchung das saure Salz, $H_2Mg(SO_4)_2$, waren. Nach Schultz[4]) ist das aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure krystallisirende Salz, das übersaure Salz, $MgSO_4 + 3H_2SO_4$; jenes Salz wird nach ihm nur aus Schwefelsäure von 1·7 specif. Gew. erhalten, und zwar in prismatischen Krystallen.

Schwefelsaures Kalium-Magnesium, $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6$aq. — Dies Doppelsalz krystallisirt immer aus, wenn schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Magnesium gemeinschaftlich in einer Lösung vorhanden sind und die Lösung hinreichend concentrirt ist, so aus der Mutterlauge des Meerwassers und vieler Salzsoolen. Es kommt auch im Stassfurter Steinsalzlager vor (Schönit) und in vulkanischen Producten (Pikromerit). Man erhält es, begreiflich, durch Lösen gleicher Molecüle der beiden Salze und Abkühlen oder Verdampfen der Lösung. Die Krystalle sind harte, durchsichtige, monoklinische Säulen, weniger löslich

---

[1]) Jahresber. 1864, 764; Wagn. Jahresber. 1864, 258. — [2]) Otto bemerkt dazu: Sollte es nicht zweckmässiger sein, gleiche Aequivalente Kieserit und Kochsalz (also 2 Mol. NaCl auf 1 Mol. Kieserit) zu lösen und die Lösung der Winterkälte auszusetzen? — [3]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 115. — [4]) Pogg. Ann. **130**, 149; interessante Abhandlungen über die sauren und übersauren Schwefelsäuresalze von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium u. s. w.

als Bittersalz. Das specifische Gewicht derselben ist nach Joule und Playfair 2·053 bei 3·9°, das des geschmolzenen und wieder erstarrten wasserfreien Salzes 2·74 (Schröder[1]). 100 Thle. Wasser lösen nach Tobler bei:

0° . . .	14·1 Thle.	45° . . .	40·5 Thle.
10 . . .	19·6 „	55 . . .	47·0 „
20 . . .	25·0 „	60 . . .	50·2 „
30 . . .	30·4 „	65 . . .	53·0 „
35 . . .	33·2 „	75 . . .	59·8 „

wasserfreies Doppelsalz. Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Schiff[2]) und Gerlach[3]) bei 15° und einem Gehalte an krystallisirtem Salze von

2 Proc. . . .	1·0129	14 Proc. . . .	1·095
4 „ . . .	1·0261	16 „ . . .	1·1094
6 „ . . .	1·0394	18 „ . . .	1·1240
8 „ . . .	1·0530	20 „ . . .	1·1388
10 „ . . .	1·0668	22 „ . . .	1·1539
12 „ . . .	1·0808		

Das Doppelsalz kann als Kaliumsalz bei der Alaunfabrikation Anwendung erleiden, oder auf kohlensaures Kalium oder schwefelsaures Kalium verarbeitet werden (Seite 311 und 316), in neuerer Zeit ist es auch als Düngemittel benutzt worden.

Das Doppelsalz ist der Typus einer Reihe ganz analog zusammengesetzter isomorpher Salze; das schwefelsaure Magnesium kann nämlich durch schwefelsaures Eisenoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, das schwefelsaure Kalium durch schwefelsaures Ammonium vertreten werden. Aus gemischten Lösungen dieser Salze krystallisiren gepaarte und doppelt gepaarte Doppelsalze[4]). Mit Chlormagnesium bildet das Doppelsalz den Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$, welcher sich in den Steinsalzlagern von Stassfurt und von Kalusz in gelblich grauen, durchscheinenden Massen von 2·131 specifischem Gewichte oder in bis zu 5 cm langen, monoklinen Krystallen findet (S. 121). Die Formel der Verbindung wird auch $KCl, MgSO_4 + 3H_2O$ oder $SO_2{}^{OK}_{OMgCl} + 3H_2O$ (Erlenmeyer[5]) geschrieben.

Schwefelsaures Ammonium-Magnesium, $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6aq.$ — Das vorige Salz, an der Stelle des schwefelsauren Kaliums schwefelsaures Ammonium enthaltend; aus Bittersalz und schwefelsaurem Ammonium darzustellen. Es findet sich in den Borsäure-Lagunen Toskanas und krystallisirt aus denselben als Cerbolit[6]). Es bildet durchsichtige, monokline, kurze Säulen oder dicke Tafeln, ist isomorph mit dem Kaliumsalze und hat ein specifisches Gewicht von 1·720 (Topsoë). 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 15·9 Thle. des wasserfreien Doppelsalzes (Mulder). Nach Tobler[7]) lösen 100 Thle. Wasser bei:

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **7**, 1117. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 183. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **8**, 287. — [4]) Vohl, Ann. Chem. Pharm. **94**, 57. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **2**, 289. — [6]) Popp, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **8**, 1. — [7]) Das. **95**, 193.

0° . . .	9·0 Thle.	45° . . .	25·6 Thle.
10 . . .	14·2 „	50 . . .	30·0 „
15 . . .	15·7 „	55 . . .	31·9 „
20 . . .	17·9 „	60 . . .	36·1 „
30 . . .	19·1 „	75 . . .	45·3 „

des wasserfreien Doppelsalzes.

Aus einer Lösung von gleichen Molecülen Bittersalz und Glaubersalz krystallisirt kein den vorigen Salzen analoges Salz aus. Beim Einkochen der Lösung scheidet sich aber ein (wasserfreies) Doppelsalz aus (Seite 737), das indess beim Lösen in Wasser Zersetzung erleidet.

Unterschwefligsaures Magnesium. — Durch Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Magnesium mit Schwefel, besser noch durch Wechselzersetzung der Lösungen von 37 Bittersalz und 40 unterschwefligsaurem Baryum, entstehen Lösungen des Salzes, welche bei 25° C. oder über Schwefelsäure verdampft, luftbeständige, rechtwinkelige Prismen des rhombischen Systems von $MgS_2O_3 + 6H_2O$ liefern (Herschel, Rammelsberg[1]). Sie schmelzen beim Erhitzen, geben Wasser, Schwefel und schweflige Säure aus und hinterlassen nach dem Glühen einen Rückstand von Magnesia und schwefelsaurem Magnesium.

Unterschwefligsaures Kalium-Magnesium. — Aus einer heissen Lösung gleicher Molecüle unterschwefligsauren Magnesiums und unterschwefligsauren Kaliums scheiden sich beim Erkalten Krystalle des Doppelsalzes aus, welche der Formel $K_2S_2O_3 + MgS_2O_3 + 6$ aq. entsprechen. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch Krystalle und durch Einlegen von Krystallen in dieselbe sind diese sehr gross zu erhalten. Sie werden an der Luft feucht, sind sehr löslich (Kessler, Rammelsberg[2]).

Unterschwefligsaures Ammonium-Magnesium. — Durch Wechselzersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Ammonium-Magnesium und unterschwefligsaurem Strontium entsteht eine Lösung des Doppelsalzes, die sich beim Erhitzen trübt und erst unter dem Gefrierpunkte Krystalle, sehr zerfliessliche, gibt, welche der Formel $(NH_4)_2S_2O_3 + MgS_2O_3 + 6$ aq. entsprechen (Kessler, Rammelsberg[3]).

Unterschwefelsaures Magnesium. — Durch Wechselzersetzung aus unterschwefelsaurem Baryum und schwefelsaurem Magnesium zu erhalten. Die entstehende Lösung des Salzes liefert beim Verdampfen trikline Krystalle, welche der Formel $MgS_2O_6 + 6$ aq. entsprechen und ein specifisches Gewicht von 1·666 (Topsoë) besitzen. Sie sind sehr löslich in Wasser (Heeren).

Selenigsaures Magnesium. — Behandelt man kohlensaures Magnesium mit wässeriger seleniger Säure, so entsteht schwer lösliches neutrales Salz, $MgSeO_3 + 3H_2O$. Durch Zusatz von selenigsaurem Natrium zu einer Chlormagnesiumlösung entsteht dasselbe Salz in rhombischen Tafeln oder Prismen mit 6 Mol. Wasser (Nilson), während nach Hilger und v. Gerichten[4]) selenigsaure Alkalien aus einem Gemenge von Chlor-

---

[1]) Pogg. Ann. **56**, 303; **94**, 512; Handbuch S. 65. — [2]) Pogg. Ann. **74**, 256; J. pr. Chem. **47**, 59. — [3]) a. a. O. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **13**, 132 u. 394.

magnesium, Salmiak und Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $MgSeO_3 + 7 H_2O$ fällen.

Löst man das neutrale Salz mit Hülfe von 1 Mol seleniger Säure und Wasser, so erhält man aus der stark concentrirten Lösung sechsseitige Pyramiden des einfach sauren Salzes, $MgH_2(SeO_3)_2 + 3 H_2O$. Bei Anwendung von mehr seleniger Säure erhält man die sauren Salze: $H_2MgSe_3O_8$ und $H_4MgSe_3O_8 + 3 H_2O$ (Nilson).

Selensaures Magnesium, $MgSeO_4 + 6 H_2O$. — Krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung über 6 bis 8⁰ in farblosen, luftbeständigen, monoklinen Krystallen, welche mit dem schwefelsauren Salze isomorph sind und ein specif. Gewicht von 1·928 besitzen (Topsoë). Bei 4⁰ erhält man zerfliessliche Prismen von anderem Wassergehalte, vielleicht mit 7 Mol. Ein Doppelsalz, $K_2SeO_4, MgSeO_4 + 6 H_2O$, wird dem Schwefelsäuresalze entsprechend erhalten und bildet nach Topsoë sehr schöne, farblose Krystalle des monoklinen Systems vom specifischen Gewichte 2·336. Es ist leicht löslich in Wasser. Auch das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2SeO_4, MgSeO_4 + 6 H_2O$, ist dargestellt worden (specifisches Gewicht 2·035, Topsoë), isomorph mit dem Kaliumsalze, und ein selenschwefelsaures Doppelsalz, $K_2SeO_4, MgSO_4$ [1]).

Salpetersaures Magnesium. — Wenn man Salpetersäure mit *Magnesia alba* neutralisirt und die Lösung verdampft, so erhält man bei bedeutender Concentration derselben monoklinische Krystalle (Marignac [2]), welche der Formel $Mg(NO_3)_2 + 6$ aq. entsprechen. Sie sind so leicht löslich, dass sie in feuchter Luft zerfliessen, auch löslich in Alkohol. Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist nach C. A. Oudemans [3]) bei 14⁰:

Procent $Mg(NO_3)_2 + 6 H_2O$	Specifisches Gewicht	Procent $Mg(NO_3)_2 + 6 H_2O$	Specifisches Gewicht
1	1·0034	30	1·1347
5	1·0202	35	1·1649
10	1·0418	40	1·1909
15	1·0639	45	1·2176
20	1·0869	49	1·2397.
25	1·1103		

Nach Graham entlässt das Salz bei der Schmelzhitze des Bleies 5 Mol. Wasser und kann das zurückbleibende Salz mit 1 Mol. Constitutionswasser geschmolzen werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Diese erfolgt bei Glühhitze, es hinterbleibt Magnesia. Einbrodt [4]) hält die Existenz des Salzes mit 1 Mol. Wasser für sehr zweifelhaft, da er fand, dass das krystallisirte Salz schon vor dem Weggehen des fünften Molecüls Wasser Salpetersäure ausgibt. Nach Chodnew [5]) erhält man durch Erhitzen des Salzes, bis die anfangs geschmolzene Masse fest und wasserfrei geworden ist, ein basisches Salz, $3 MgO, N_2O_5$, das beim Behandeln der Schmelze mit Wasser als weisses, unlösliches Pulver hinterbleibt. Aus der Lösung des salpetersauren Magnesiums in Alkohol soll nach Graham

[1]) v. Gerichten, Ann. Chem. Pharm. **168**, 225. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1856, 336. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **7**, 419. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 115. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **71**, 241.

ein Alkoholat krystallisiren; Einbrodt erhielt aus der Alkohollösung des krystallisirten Salzes nur das wasserhaltige Salz. Doppelsalze des salpetersauren Magnesiums sind nicht bekannt.

Salpetrigsaures Magnesium. — Nach Fischer [1]) entsteht eine Lösung des Salzes beim Kochen einer Lösung von salpetrigsaurem Silber mit Magnesia und Beseitigen des in der Lösung stets noch vorhandenen Silbers durch Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, blieb das Salz als blätterige, zerfliessliche, in Alkohol unlösliche, in der Wärme leicht zersetzbare Masse zurück. J. Lang [2]) stellte das Salz durch Wechselzersetzung der Lösungen von salpetrigsaurem Baryum und Bittersalz und Verdampfen des Filtrats dar. Er fand für das blätterige, zerfliessliche Salz die Formel $Mg(NO_2)_2 + 3$ aq. und sagt, dass es schon bei 100° C. Stickoxyd entwickele und in seiner Lösung beim Kochen zersetzt werde, was mit Fischer's Bereitungsweise nicht im Einklange steht. Nach Hampe [3]) enthält das Salz 2 Mol. Wasser und löst sich leicht in Alkohol.

Phosphorsaures Magnesium. — Man kennt ein neutrales, ein einfach saures und ein zweifach saures Salz. Das einfach saure Salz kann mit sehr verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren.

Magnesia alba löst sich in wässeriger Phosphorsäure unter Aufbrausen zu zweifach saurem Salze; ist mehr Magnesia vorhanden, als gelöst werden kann, so verwandelt sich dieselbe in Krystalle, und diese scheiden sich auch aus der Lösung aus. Sie sind einfach saures Salz von der Formel $2\,MgHPO_4 + 9$ aq. Die abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei 100° C. kleine, glänzende Krystalle des einfach sauren Salzes, welche nur 3 Mol. Krystallwasser (auf 1 Mol. $MgHPO_4$) enthalten (Debray) — Werden kalte, verdünnte Lösungen von Bittersalz und gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium vermischt, so entstehen in dem Gemische innerhalb 24 Stunden büschelförmig vereinigte, zarte Prismen von einfach saurem Salze mit 7 Mol. Wasser: $MgHPO_4 + 7$ aq. (Graham, Schaffner). In dasselbe Salz verwandelt sich der hydratische Niederschlag, welcher beim Vermischen concentrirter Lösungen der beiden Salze entsteht (phosphorsaures Natrium im Ueberschusse), wenn derselbe längere Zeit in der Flüssigkeit bleibt. Der Niederschlag aus Lösungen von Magnesiumsalz und phosphorsaurem Ammonium (das erstere im Ueberschusse) wird mit der Zeit zu Krystallen von $2\,MgHPO_4 +$ aq. (Debray [4]). Das Salz mit 7 Mol. Wasser verwittert an der Luft und verliert bei 100° C. 4 Mol. Wasser. Dem so getrockneten Salze gleich zusammengesetzt fand Rammelsberg den Niederschlag, welcher beim Vermischen concentrirter Lösungen von phosphorsaurem Natrium und Magnesiumsalz entsteht.

Das einfach saure phosphorsaure Magnesium zerfällt beim Kochen mit Wasser in freie Säure und pulveriges neutrales Salz: $Mg_3(PO_4)_2 + 7$ aq. (Schaffner [5]), $Mg_3(PO_4)_2 + 5$ aq. (Rammelsberg [6]). Die letztere Zusammensetzung hat, nach Graham, auch der bei 100° C. getrocknete Niederschlag, welcher aus Magnesiumsalzlösungen durch phosphorsaures Alkali gefällt wird.

[1]) Pogg. Ann. **74**, 115. — [2]) Pogg. Ann. **118**, 289. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 334. — [4]) J. pr. Chem. **97**, 116; vielleicht soll es heissen + 6 aq. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 154. — [6]) Ebend. **4**, 259.

Phosphorsaures Magnesium kommt in den Getreidesamen vor und gelangt daraus, z. B. durch Bier und Brot, in den Harn. In Verbindung mit Fluormagnesium findet es sich als Wagnerit, $Mg_3(PO_4)_2 + MgFl_2$, in monoklinen Krystallen vom specifischen Gewichte 3·12. Das Mineral lässt sich auch künstlich durch Erhitzen von 132 Thln. phosphorsaurem Ammonium mit 60 Thln. Fluormagnesium und viel überschüssigem Chlormagnesium zum Rothglühen erhalten.

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium, $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$. — Moleculargewicht = 245. — In 100: MgO = 16·33, NH_3 = 6·94, P_2O_5 = 28·98, H_2O = 47·75. — Gibt man zu einer angesäuerten Lösung eines Magnesiumsalzes eine Lösung von phosphorsaurem Alkali und setzt man dann Ammoniakflüssigkeit in reichlichem Uebermaasse hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der anfangs hydratisch ist, sehr bald aber zu dem krystallinischen Salze, $MgNH_4PO_4$ + 6 aq., wird. Von den 6 Mol. Wasser des Salzes lassen sich 5 Mol. schon durch gelinde Wärme (100° C.) entfernen; bei stärkerem Erhitzen entweichen Wasser und Ammoniak und es bleibt pyrophosphorsaures Magnesium zurück. Bei einem bestimmten Grade des Erhitzens tritt lebhaftes Erglühen ein, welches die Umwandlung des Phosphorsäuresalzes in Pyrophosphorsäuresalz anzeigt.

Das Salz bildet rhombische Krystalle, die ausgezeichnet hemimorph, zuweilen auch zugleich hemiëdrisch sind. Es ist in Wasser sehr wenig löslich; 1 Thl. bedarf, nach Fresenius[1]), 15300 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, nach Ebermayer[2]) 13500 Thle. Wasser von 23° C., um gelöst zu werden. Noch weniger löslich ist es in ammoniakhaltigem Wasser und zwar um so weniger, je mehr Ammoniak dies enthält (Otto). Nach Fresenius bedarf 1 Thl. 45000 Thle. ammoniakalisches Wasser, um gelöst zu werden, nach Ebermayer 61000 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0·965 specifischem Gewicht. Das Vorhandensein von Salmiak erhöht in allen Fällen die Löslichkeit. Von Säuren, selbst verdünnten, wird es leicht gelöst.

Die geringe Löslichkeit dieses phosphorsauren Ammonium-Magnesiums macht dasselbe zu einem sehr werthvollen Erkennungsmittel der Magnesiumsalze und der Phosphorsäure. Aus Lösungen, welche ein Magnesiumsalz und Phosphorsäuresalz enthalten, scheidet sich, auch wenn dieselben höchst verdünnt sind, wenn sie nur wenig von beiden, oder dem einen oder andern enthalten, auf reichlichen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit das Salz in seiner sehr charakteristischen, krystallinischen Beschaffenheit aus. Gibt man zu einer Flüssigkeit reichlich Ammoniakflüssigkeit, und es entsteht dadurch kein Niederschlag, wohl aber, wenn man dann phosphorsaures Natrium zugibt, so ist Magnesiumsalz in der Flüssigkeit. Gibt man zu einer Flüssigkeit Ammoniakflüssigkeit, und es entsteht keine Fällung, wohl aber, wenn man dann Magnesiumgemisch (S. 726) zusetzt, so ist Phosphorsäure vorhanden. Bedingung der Anwendbarkeit dieses Prüfungsverfahrens ist, begreiflich, dass in den zu prüfenden Flüssigkeiten nicht andere Verbindungen sich finden, in deren Lösung Ammoniakflüssigkeit eine Fällung hervorbringt. Deshalb eben setzt man stets zuerst Ammoniakflüssigkeit zu.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 55, 109. — [2]) J. pr. Chem. 60, 41.

Wird der entstandene krystallinische Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium auf einem Filter gesammelt, mit stark ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so hinterbleibt, wie oben gesagt, pyrophosphorsaures Magnesium, aus dessen Gewichte die Menge der Magnesia oder des Magnesiums und die Menge der Phorphorsäure oder des Phosphors berechnet werden kann (2. Abth., S. 382 und unten Bestimmung der Magnesia).

Das vorstehend besprochene phosphorsaure-Ammonium-Magnesium bildet häufig die oft grossen Concretionen und Ablagerungen, welche in dem Körper der körnerfressenden Thiere angetroffen wurden. Otto fand einen Harnstein aus der Blase eines Pferdes, etwa 1/2 Pfund wiegend, daraus bestehend, ebenso eine pulverig krystallinische Ablagerung aus der Harnblase eines Schweines. Auch Harnsteine der Menschen bestehen bisweilen daraus. Der Harn enthält, wie oben gesagt, phosphorsaures Magnesium, wird derselbe beim Stehen in der Sommertemperatur ammoniakalisch, durch Zersetzung des Harnstoffs, so scheidet sich phosphorsaures Ammonium-Magnesium aus.

Als die Nicolaikirche in Hamburg nach dem grossen Brande wieder aufgebaut werden sollte, fand man beim Ausgraben des Grundes prismatische Krystalle, bis 2 g wiegend, welche Ulex als das vorstehende Salz erkannte und ihm, als Mineralspecies, den Namen Struvit gab. Es war an der Stelle im Verlaufe von Jahrhunderten durch Vermodern einer Lage Dünger entstanden. Später wurde das krystallisirte Salz unter ähnlichen Verhältnissen mehrfach bemerkt, unter andern auch im Guano.

Ein Doppelsalz von phosphorsaurem Ammonium und phosphorsaurem Magnesium, der Formel $(NH_4)_2HPO_4 + MgHPO_4 + 3\,aq.$ entsprechend, scheidet sich, nach Berzelius, aus nicht zu verdünnten, heiss gemischten Lösungen von phosphorsaurem Ammonium und phosphorsaurem Magnesium beim Erkalten als Krystallmehl aus. Debray[1]) sagt, dass der Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösungen von Magnesiumsalzen und phosphorsaurem Ammonium, dies im Ueberschuss, entstehe, im Verlaufe mehrerer Tage krystallinisch werde und dann die Zusammensetzung der vorigen Verbindung, des gewöhnlichen phosphorsauren Ammonium-Magnesiums habe.

Schröcker und Violett[2]) haben dem phosphorsauren Ammonium-Magnesium analoge Kalium- und Natrimverbindungen erhalten. Sie werden schon durch Wasser zersetzt.

Pyrophosphorsaures Magnesium, $Mg_2P_2O_7 + 3H_2O$. — Das Salz bildet sich nach H. Rose durch Zusatz von pyrophosphorsaurem Natrium zu wässerigem Magnesiumsulfat, wobei jedoch ein Ueberschuss jedes dieser Salze den Niederschlag wieder löst. Beim Kochen entsteht in diesem Falle der Niederschlag wieder und verschwindet nicht beim Erkalten. Nach Schwarzenberg erhält man das Salz bequem durch Auflösen von Magnesia in saurem pyrophosphorsaurem Natrium und Erhitzen der Lösung. Es scheidet sich dann gallertförmig ab, so dass die ganze Flüssigkeit gesteht, wird aber allmälig krystallinisch. Es ist in wässeriger schwefliger Säure löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim Kochen in feinen Krystallen ab, die bei 100° ihr Krystallwasser ver-

[1]) J. pr. Chem. **97**, 114. — [2]) Ann. Chem. Pharm **140**, 329.

lieren. In wasserfreiem Zustande wird es, wie wir schon oben gesehen, durch Glühen von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium erhalten. Durch Schmelzen mit überschüssigem kohlensaurem Natrium oder Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es in orthophosphorsaures Salz verwandelt [H. Rose [1]), Weber [2])]. Verdampft man eine Lösung des Salzes in Salpetersäure zur Trockne, so hinterbleibt ein weisses Gummi, das beim Erhitzen im Paraffinbade in kleinen Antheilen, so lange noch saure Dämpfe entweichen und bis es rostbraun geworden ist, krystallinisch und nach dem Erkalten weissgelb wird, aber beim jedesmaligen Erhitzen sich bräunt. Es hat die Zusammensetzung $Mg_2P_2O_7, H_2O, NO_2$ oder $2(MgHPO_4), NO_2$ (Luck [3]) und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entweichen von Wasser und Untersalpetersäure. Die Lösung in kalter Salpetersäure enthält Orthophosphorsäure.

Metaphosphorsaures Magnesium. — Das monometaphosphorsaure Salz, $Mg(PO_3)_2$, scheidet sich beim Erhitzen von kohlensaurem Magnesium mit überschüssiger Phosphorsäure auf 31° als weisses Pulver aus, das sich in concentrirter Schwefelsäure löst (Maddrell [4]). Dimetaphosphorsaures Magnesium [5]), $2MgP_2O_6 + 9H_2O$, und trimetaphosphorsaures Magnesium [6]), $Mg_3(P_3O_9)_2 + 12H_2O$ oder $+ 15H_2O$, entstehen auf Zusatz von Chlormagnesium zu den Lösungen der entsprechenden Ammoniumsalze und sind in Wasser nicht oder sehr schwer löslich. Wässerige Hexametaphosphorsäure gibt mit schwefelsaurem Magnesium keinen, mit essigsaurem Magnesium einen weichen, klebrigen Niederschlag (Graham). Löst man nach Wach [7]) frisch geglühte Metaphosphorsäure in Ammoniak und versetzt mit einem Ueberschusse von schwefelsaurem Magnesium, so entsteht ein anfangs flockiger, bald terpentinartig, fadenziehend werdender Niederschlag, der beim Trocknen in ein sprödes Glas übergeht und die Zusammensetzung $2MgO, 2P_2O_5, NH_3 + 9H_2O$ hat. — Auch ein tetraphosphorsaures Magnesium, $Mg_3P_4O_{13}$, lässt sich durch Wechselzersetzung zwischen tetraphosphorsaurem Natrium und schwefelsaurem Magnesium entweder in wässeriger Lösung oder durch Zusammenschmelzen erhalten und ist ein weisses, unschmelzbares und unlösliches Pulver (Fleitmann und Henneberg [8]).

Unterphosphorsaures Magnesium wird als krystallinischer Niederschlag durch neutrales unterphosphorsaures Natrium aus wässerigem Magnesiumsulfat gefällt. Saures unterphosphorsaures Natrium bewirkt erst beim Erhitzen in Magnesiumsalzlösungen einen Niederschlag, der beim Erkalten verschwindet und in Salmiak völlig löslich ist (Salzer [9]).

Phosphorigsaures Magnesium. — Wird verdünnte, wässerige, phosphorige Säure mit *Magnesia alba* gekocht und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, so entstehen, nach H. Rose, Krystallrinden des Salzes. Rammelsberg [10]) ist zu folgenden Resultaten gekommen. Wenn man die durch Zersetzung von Phosphortrichlorid (PCl_3) durch Wasser ent-

---

1) Pogg. Ann. 76, 20. — 2) Pogg. Ann. **73**, 137. — 3) Zeitschr. anal. Chem. **13**, 255; vergl. dieses Buch 2. Abth., S. 222. — 4) Ann. Chem. Pharm. **61**, 62; Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 352. — 5) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 259. — 6) Lindbom, Lund's Univers. Arsskr. **10**, 1874. — 7) Schw. J. **59**, 297. — 8) Ann. Chem. Pharm. **65**, 331. — 9) Ann. Chem. Pharm. **187**, 329. — 10) Pogg. Ann. **131**, 277 u. 359; J. pr. Chem. **100**, 10; **101**, 184.

stehende Lösung von phosphoriger Säure und Salzsäure fast mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, ihr ein Magnesiumsalz zugibt und sie erhitzt, so scheidet sich ein starker Niederschlag aus, der lufttrocken ein sehr lockeres, fein krystallinisches Pulver darstellt, das bei 300° C. 30 Proc. Wasser entlässt. Es entspricht der Formel $HMgPO_3 + 3\,aq$. — Wird *Magnesia alba* in einer Lösung von phosphoriger Säure bis fast zu deren Neutralisation gelöst und die Flüssigkeit erhitzt, so resultirt ein Salz, das bei 300° C. etwas über 42 Proc. Wasser verliert. Gibt man zur Lösung von phosphorigsaurem Magnesium Ammoniakflüssigkeit, so fällt phosphorigsaures Ammonium-Magnesium nieder, das nach Rammelsberg[1]) die Zusammensetzung $Mg_3(NH_4)_2(HPO_3)_4 + 16\,H_2O$ besitzt.

Unterphosphorigsaures Magnesium. — Nach H. Rose entsteht eine Lösung des Salzes, wenn man unterphosphorigsaures Calcium und oxalsaures Magnesium mit Wasser kocht. Sie gibt, verdampft, grosse regelmässige, an der Luft verwitternde Octaëder von $Mg(H_2PO_2)_2 + 6\,aq$.

Arsenigsaures Magnesium. — Werden Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und von völlig neutralem arsenigsaurem Ammonium vermischt, so entsteht erst nach mehreren Tagen ein geringer Niederschlag; wendet man aber eine salmiakhaltige, ammoniakalische Magnesialösung an, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von drittelsaurem Salze, $3\,MgO\,As_2O_3$ (Stein). Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und saurem Kaliumsalze geben in der Kälte keinen Niederschlag, aber beim Erhitzen zum Kochen scheidet sich ein weisser Niederschlag aus. Filhol konnte ihn nicht von einfacher Zusammensetzung erhalten. — Digerirt man eine Lösung von arseniger Säure mit Magnesia (*Magnesia usta*), so wird dadurch die arsenige Säure in Verbindung mit Magnesia gefällt (*Magnesia usta* als Gegengift bei Vergiftungen mit arseniger Säure, siehe S. 720 und 2. Abth., S. 475). — Filhol bestimmte die Menge der arsenigen Säure, welche durch Kochen mit gebrannter Magnesia abgeschieden wurde; er fand, dass der Niederschlag 27 Proc. arsenige Säure enthielt, was nahezu auf 1 Mol. arsenige Säure 12 Mol. Magnesia beträgt, hält aber dies Verhältniss für zufällig.

Arsensaures Magnesium. — Das neutrale und einfach saure Salz sind weisse Niederschläge; das zweifach saure Salz ist löslich, aber nicht krystallisirt zu erhalten. Das einfach saure Salz, durch Wechselzersetzung oder durch Eintröpfeln von Arsensäurelösung in eine Lösung von essigsaurem Magnesium dargestellt, ist nach Graham $2\,MgHAsO_4 + 13\,H_2O$ zusammengesetzt. Nach Schiefer erhält man aus einer Lösung von arsensaurem Ammonium-Magnesium in Essigsäure Krystalle eines Salzes $MgHAsO_4 + 5\,H_2O$.

Arsensaures Ammonium-Magnesium scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Arsensäure mit einer salmiakhaltigen Lösung eines Magnesiumsalzes und dann mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt. Die Verbindung ist $MgNH_4AsO_4 + 6\,aq$. zusammengesetzt (Wach, H. Rose), entspricht also dem phosphorsauren Ammonium-Magnesium; Levol gibt den Wassergehalt zu 10 Mol. an.

---

[1]) Pogg. Ann. **131**, 367.

Bei 100° verliert sie $5\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, so dass das Salz $2MgNH_4AsO_4 + H_2O$ hinterbleibt. Sie wird jetzt sehr allgemein zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure (resp. des Arsens) benutzt. Man trocknet sie entweder über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sie alles Wasser behält, oder man trocknet sie bei 100° C. und wägt den Rückstand, der nun $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthält. Geglüht darf der Niederschlag nicht ohne Weiteres werden, da das Ammoniak leicht reducirend auf die Arsensäure wirkt, doch kann man nach den Versuchen von H. Rose, Wittstein und Puller durch vorsichtiges, langsam gesteigertes Erhitzen alles Ammoniak austreiben und erhält dann beim Glühen pyroarsensaures Magnesium. Schneller gelangt man beim Glühen im Sauerstoffstrome zum Ziele (vergl. 2. Abth., S. 493). — Ueber die Löslichkeit der Verbindung in Wasser, ammoniakalischem und salmiakhaltigem Wasser, sind von Fränkel und neuerdings von Puller Versuche angestellt worden; sie muss wie das phosphorsaure Ammonium-Magnesium mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst werden. Entsprechende Kalium- und Natriumsalze entstehen beim Schmelzen von arsensaurem Magnesium mit kohlensaurem Kalium und Kalihydrat, resp. den entsprechenden Natriumverbindungen. Ein Calciumdoppelsalz, $H_2Ca_5(AsO_4)_4 + H_2Mg_5(AsO_4)_4 + 10H_2O$, findet sich in der Natur als Pikropharmakolith.

Antimonsaures Magnesium, $Mg(SbO_3)_2 + 12H_2O$, scheidet sich aus der siedend gesättigten Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von schwefelsaurem Magnesium beim Erkalten in harten, glänzenden Krystallen ab, die auch bei 300° noch nicht alles Wasser verlieren.

Borsaures Magnesium. — Werden die Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und von Borax mit einander gemischt, so entsteht keine Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, aber beim Erhitzen bildet sich ein Niederschlag, der sich indess beim Erkalten wieder löst. Aus einer solchen Lösung, die einige Grade über 0° stehen blieb, erhielt Wöhler harte, in kaltem und heissem Wasser unlösliche Krystallnadeln von neutralem Salze, der Formel $Mg(BO_2)_2 + 8$ aq. entsprechend. Später schieden sich grosse Krystalle eines wasserhaltigen Doppelsalzes von borsaurem Magnesium und borsaurem Natrium aus. Der bei anhaltendem Kochen der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und Borax entstehende und heiss auf einem Filter gesammelte Niederschlag ist, nach Rammelsberg, ein Salz von der Formel $3MgO, B_2O_3 + 9$ aq. $= Mg(BO_2)_2 + 2Mg(OH)_2 + 7H_2O$. Nach H. Rose [1]) haben die aus Lösungen von Magnesiumsalzen und borsaurem Natrium zu erhaltenden Niederschläge nach Umständen eine verschiedene Zusammensetzung und werden sie beim Auswaschen zersetzt, indem Borsäure vom Wasser deplacirt wird. Die Borsäure verhält sich also der Magnesia gegenüber wie die Kohlensäure. Kocht man *Magnesia alba* oder Magnesiahydrat mit Borsäurelösung, so entsteht eine alkalisch reagirende Lösung, welche beim Verdampfen ein körnig krystallinisches Salz von der Formel $MgO, 3B_2O_3 + 8$ aq. liefert. Es löst sich so träge, dass es unlöslich erscheint. Auf gleiche Weise wird bei Ueberschuss von Borsäure das Salz, $MgO, 6B_2O_3 + 18$ aq. $= Mg(BO_2)_2 + 10HBO_2 + 13$ aq., erhalten (Rammelsberg).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **84**, 221.

In der Natur findet sich ein wasserhaltiges Magnesiumborat als Szajbelyit von der Zusammensetzung $3(5MgO, 2B_2O_3) + 4H_2O$ und $+ 8H_2O$.

Magnesia schmilzt mit Borsäure leicht zu einer glasigen Masse zusammen; wird eine solche, überschüssige Borsäure enthaltende Masse längere Zeit hindurch der Hitze eines Porzellanofens ausgesetzt, so verdampft die überschüssige Borsäure und es bilden sich bei langsamem Erkalten perlmutterglänzende, strahlige Krystalle der Verbindung $3MgO, B_2O_3$ (Ebelmen[1]). Ditte[2]) erhielt durch Schmelzen von Borsäure mit Magnesia und Umschmelzen mit Chlornatrium-Kalium die Verbindungen $3MgO, 2B_2O_3$, MgO, B_2O_3 und $3MgO, 4B_2O_3$.

In dem Gypse von Lüneburg (Preuss. Provinz Hannover) und von Segeberg (Preuss. Provinz Holstein) kommen kleine, rundliche, reguläre Krystalle vor, die den Namen Boracit erhalten haben. Sie galten lange Zeit hindurch für borsaures Magnesium, sie sind nach neueren Untersuchungen eine Verbindung von borsaurem Magnesium und Chlormagnesium, der Formel $2(3MgO, 4B_2O_3) + MgCl_2$ entsprechend. Auch in dem Stassfurter Steinsalzlager (der oberen Schicht) findet sich Boracit in sehr kleinen und bis kopfgrossen, feinkörnigen bis dichten Knollen. Sie wurden für ein besonderes Mineral gehalten und Stassfurtit genannt, da Ludwig darin borsaures Magnesium, Chlormagnesium, auch Wasser fand, und damals der Gehalt des Boracits an Chlormagnesium unbekannt war. Auch noch, als in Folge hiervon der Boracit von Neuem untersucht und in demselben ebenfalls Chlormagnesium nachgewiesen wurde, unterschied man das Stassfurter Mineral wegen seines Wassergehalts von dem Boracit. Jetzt ist es gewiss, dass der Stassfurtit chemisch gebundenes Wasser nicht enthält, dass er also in seiner Zusammensetzung identisch ist mit dem Boracit[3]). Heintz und Richter[4]) haben den Boracit künstlich dargestellt. Sie mengten borsaures Magnesium (aus heissen Lösungen von Bittersalz und Borax gefällt) mit dem doppelten Gewichte wasserfreier Borsäure und einem grossen Ueberschusse eines Gemisches aus 3 Kochsalz und 1 Chlormagnesium, schmolzen das Gemenge in einem Platintiegel und liessen die Schmelze langsam erkalten. Beim Behandeln der erkalteten Masse mit verdünnter kalter Salzsäure blieben prismatische und octaëdrische Krystalle zurück, von denen die ersteren durch kalte concentrirte Salzsäure entfernt werden konnten, die zurückbleibenden octaëdrischen waren Boracit. Die Krystalle des Boracits zeigen tetraëdrische Hemiëdrie und haben ein specifisches Gewicht von 2·91 (Karsten), 2·38 bis 2·458 (Reichardt), 2·507 (Ludwig).

Kohlensaures Magnesium. — Wasserfreies neutrales kohlensaures Magnesium, $MgCO_3$ (in 100: $MgO = 47{\cdot}62$, $CO_2 = 52{\cdot}38$), kommt in der Natur vor als ein weisses, gelbliches oder graues, hartes, dichtes Mineral, oder seltener in rhomboëdrischen Krystallen, welche denen des Kalkspaths ähnlich sind. Das Mineral wird Magnesit genannt, das krystallisirte auch wohl Magnesitspath. Bekannt ist der Magnesit aus Schlesien (Reichenstein, Frankenstein), aus Steyermark (St. Katharine), aus Griechenland (von Euboea), aus Ostindien (Madras). Bei manchem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 208. — [2]) Compt. rend. **77**, 893. — [3]) Steinbeck, Pogg. Ann. **125**, 68. Vergl. Jahresber. f. 1859, 814, wo die früheren Arbeiten citirt sind. — [4]) Pogg. Ann. **110**, 613; Chem. Centralbl. 1860, 861.

Magnesit ist die Entstehung aus Serpentin unzweifelhaft. Er ist bisweilen sehr rein, so der von Frankenstein und der griechische; bisweilen ist das kohlensaure Magnesium von kleinen oder grösseren Mengen kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Eisenoxydul begleitet und sind Thon und Kieselsäure beigemengt.

Die Kohlensäure wird aus dem Magnesit noch nicht bei 300° C. ausgetrieben und Säuren wirken auf das nicht gepulverte Mineral sehr wenig. Er ist ein werthvolles Material zur Entwickelung von Kohlensäure und zur Bereitung von Bittersalz. Ueber die Verwendung der beim Brennen desselben zurückbleibenden Magnesia zu Cement, feuerfesten Tiegeln und Steinen, ist schon S. 721 geredet worden; er kann auch ohne weiteres bei der Darstellung feuerfester Steine Anwendung finden.

Aus Lösungen der Baryumsalze, Strontiumsalze, Calciumsalze werden bekanntlich durch kohlensaures Natrium und kohlensaures Kalium wasserfreie, neutrale Kohlensäuresalze gefällt. Mit den Lösungen der Magnesiumsalze verhält es sich anders; der Niederschlag, welcher durch die genannten kohlensauren Alkalien in denselben entsteht, ist [nach H. Rose und Berzelius[1])] nicht wasserfreies, neutrales, kohlensaures Magnesium, sondern enthält Wasser und mehr Magnesia, als erforderlich ist, um mit der darin vorhandenen Kohlensäure neutrales Salz zu bilden; er besteht also aus Magnesiahydrat und kohlensaurem Magnesium, ist sogenanntes basisches Salz. Die Neigung der Magnesia und Kohlensäure, mit einander neutrales Salz zu bilden, ist nicht kräftig genug, um das Entstehen von Magnesiahydrat gänzlich zu verhindern, es entsteht gleichzeitig Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydrat (Hydroxyd). Natürlich wird dabei ein Theil der Kohlensäure des kohlensauren Alkalis frei, und wir werden unten sehen, dass neutrales kohlensaures Magnesium durch Wasser zerlegt werden kann, dass dies aus jenem Kohlensäure austreibt, indem Magnesiahydrat entsteht. Es leuchtet nun ein, dass in dem Niederschlage das Kohlensäuresalz und das Hydrat in verschiedenen Verhältnissen enthalten sein werden, je nachdem bei der Fällung die Umstände der Bildung des einen oder anderen günstiger sind. Wenn z. B. die Temperatur bei der Fällung eine hohe ist, wobei dann die frei gewordene Kohlensäure nicht in der Flüssigkeit bleiben, also dem Wasser nicht entgegentreten kann, so wird der Niederschlag reicher an Hydrat werden, und besonders, wenn dabei die Lösungen verdünnt sind, also die Menge des Wassers eine grössere ist.

In vorstehend erläuterter Weise verhalten sich, den kohlensauren Alkalien gegenüber, keineswegs allein die Magnesiumsalze, sondern auch die Salze vieler anderen Metalle, z. B. Mangansalze, Nickelsalze, Zinksalze, und es zerfallen danach die durch kohlensaure Alkalien fällbaren Salze in zwei Gruppen, nämlich in solche, aus denen wasserfreie neutrale Kohlensäuresalze gefällt werden, und in solche, aus denen Kohlensäuresalze und Hydrat gefällt werden. Die in den Lösungen der letzteren Salze entstehenden Niederschläge können eine Verbindung von Kohlensäuresalz und Hydrat sein, also ein wirkliches basisches Salz, oder ein Gemenge von Kohlensäuresalz und Hydrat, auch Gemenge von verschiedenen basischen Salzen, und sie enthalten ausser dem, dem Hydrate angehörigen Wasser,

---

[1]) Vergl. jedoch unten die Angaben von Nörgaard.

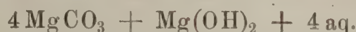
noch Wasser, das als Krystallisationswasser oder lose gebundenes Wasser zu betrachten ist.

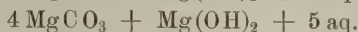
H. Rose[1]) hat die Zusammensetzung der Niederschläge ermittelt, welche durch kohlensaures Natrium und kohlensaures Kalium in den Lösungen der Salze der zweiten Gruppe unter verschiedenen Umständen entstehen. So umfassend auch Rose's Arbeit ist, sie lässt doch glauben, dass die Zusammensetzung noch viel verschiedener sein kann, als es Rose angibt. Für die Niederschläge, welche durch die genannten kohlensauren Alkalien in Lösungen von Magnesiumsalzen hervorgebracht werden, fand Rose, nachdem sie bei 100° C. getrocknet waren, die folgende Zusammensetzung:


$5 MgO, 4 CO_2 + 5 H_2O$ (durch kohlensaures Natrium gefällt).


$5 MgO, 4 CO_2 + 6 H_2O$ (durch kohlensaures Kalium gefällt).

Nimmt man in den Niederschlägen wasserfreies, neutrales kohlensaures Magnesium und das Hydrat $Mg(OH)_2$ an, so werden diese Formeln zu:


$$4 MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4 aq.$$


$$4 MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 5 aq.$$

Die Constitution des Carbonats, $4 MgCO_3 + Mg(OH)_2$, ist wahrscheinlich:


HO–Mg–O–CO–O–Mg–O–CO–O–Mg–O–CO–O–Mg–O–CO–O–Mg–OH.

Ein durch Vermischen kochender Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und kohlensaurem Kalium und anhaltendes Kochen erhaltener Niederschlag entsprach, bei 60° C. getrocknet, der Formel $4 MgO, 3CO_2 + 5 H_2O = 3 MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4$ aq., ging aber durch Trocknen bei 100° C., durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, in $5 MgO, 4 CO_2 + 6 H_2O = 4 MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 5$ aq. über, welche Verbindung also jedenfalls die beständigere der beiden Verbindungen ist. Wie angedeutet, können sicher aber auch Niederschläge von anderer Zusammensetzung erhalten werden, und solche sind von Anderen erhalten worden; so erhielt Fritzsche durch sehr anhaltendes Kochen die Verbindung $2 MgCO_3 + Mg(OH)_2$ (siehe auch *Magnesia alba*). Ich will noch bemerken, dass fast alle Niederschläge, welche Rose darstellte, grössere Mengen von Wasser enthielten, wenn sie unterhalb 100° C. getrocknet wurden, und namentlich die durch kalte Fällung entstandenen. Die schon oft erwähnte *Magnesia alba* des Handels ist ein durch kohlensaures Natrium aus der Lösung eines Magnesiumsalzes unter gewissen Umständen gefällter, auf besondere Weise getrockneter Niederschlag; es wird von demselben unten ausführlicher die Rede sein.

Nach Nörgaard[2]) sind die beschriebenen basischen Salze nur Zersetzungsproducte des anfangs entstehenden neutralen Salzes. Setzt man zu wässerigem schwefelsaurem Magnesium bei 0° vorsichtig kohlensaures Natrium, so verschwindet anfangs die zuerst entstehende Trübung, dann wird sie bleibend; lässt man nun die Flüssigkeit stehen, so scheiden sich reichlich Krystalle des Salzes $MgCO_3 + 5 H_2O$ aus. Der aus überschüssigem schwefelsaurem Magnesium durch kohlensaures Natrium bei 18 bis 20°

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 215. — [2]) R. Danske Vid. Selsk. Skr. [5] **2**, 54 (1850).

gefällte Niederschlag ist nach Nörgaard amorphes Salz, $MgCO_3 + 2H_2O$, das sich langsam in Tafeln von fünffach gewässertem Salze, $MgCO_3 + 5H_2O$, verwandelt.

Verreibt man *Magnesia alba* mit Wasser, rührt man sie in Wasser auf und leitet man Kohlensäuregas durch die milchichte Flüssigkeit, so löst sie sich, indem lösliches, saures kohlensaures Magnesium entsteht. Deshalb bringen zweifach kohlensaure Alkalien in den Lösungen der Magnesiumsalze keine Fällung hervor. Man kennt bis jetzt das saure Salz nur in Lösung.

Lässt man die Lösung des sauren kohlensauren Magnesiums bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so scheiden sich aus derselben allmälig warzenförmig gruppirte, zarte Nadeln des rhombischen Systems von wasserhaltigem, neutralem kohlensaurem Magnesium aus, der Formel $MgCO_3 + 3$ aq. entsprechend [Fritzsche [1]), Otto]. Das specifische Gewicht derselben ist nach Beckurts 1·875. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0·1518 Thle. des Salzes, oder 1 Thl. löst sich in 658 Thln. Wasser.

Dasselbe wasserhaltige Salz krystallisirt aus, wenn man die Lösung eines Magnesiumsalzes kalt mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali fällt, den Niederschlag (basisches Salz) durch Filtriren trennt und das Filtrat hinstellt. Die bei der Fällung freiwerdende Kohlensäure lässt nämlich einen Theil der Magnesia als doppelt kohlensaures Magnesium in der Lösung zurück. Wird der Niederschlag nicht durch Filtriren getrennt, bleibt er in der Flüssigkeit, so geht er in einigen Tagen ebenfalls in Krystalle des Salzes über. Gibt man zur Lösung eines Magnesiumsalzes eine Lösung von kohlensaurem Ammonium, indess nicht im Ueberschusse, so entsteht keine Fällung, aber allmälig krystallisirt das fragliche Salz aus.

Das kohlensaure Magnesium mit 3 Mol. Wasser entlässt bei 100° C. 2 Mol. Wasser, ohne Kohlensäure zu verlieren; bei 300° C. wird es vollständig zersetzt. Man erinnere sich, dass der Magnesit, das wasserfreie Salz, bei dieser Temperatur die Kohlensäure noch nicht abgibt. Wird das wasserhaltige Salz mit Wasser erhitzt, so beginnt schon bei 75° C. die Kohlensäure zu entweichen und bei höherer Temperatur entsteht das basische Salz $4MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4$ aq. (H. Rose). Mit diesem Verhalten des Salzes ist nicht vereinbar, dass, nach Mulder, eine Lösung von saurem kohlensaurem Magnesium beim Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 120° C. nicht basisches Salz, sondern neutrales liefert, und dass auch Fritzsche aus einer solchen Lösung, beim Erhitzen, das neutrale Salz mit 3 Mol. Wasser erhielt. Nach Versuchen in Otto's Laboratorium scheidet eine Lösung von saurem kohlensaurem Magnesium beim Erhitzen auf 70° C. neutrales wasserhaltiges Salz aus, beim Kochen oder Eintröpfeln in kochendes Wasser basisches Salz, 42 Proc. Magnesia, 5·4 Proc. Kohlensäure enthaltend (Kubel, Rödiger).

Stellt man die Lösung des sauren kohlensauren Magnesiums oder eine andere der oben erwähnten Lösungen bei Winterkälte in einem leicht bedeckten Glase hin, so entstehen, neben den prismatischen Krystallen des Salzes mit 3 Mol. Wasser, auch tafelförmige, monoklinische

[1]) Pogg. Ann. **37**, 304.

Krystalle, welche 5 Mol. Wasser enthalten, nämlich $MgCO_3 + 5 aq.$ sind (Fritzsche, Otto). Diese verwittern allmälig an der Luft, indem sie sich unter Verlust von 2 Mol. Wasser in das vorige Salz umwandeln. Werden sie unter Wasser längere Zeit auf 50° C. erhitzt, oder in einer Glasröhre der Sonne ausgesetzt, so erfolgt dieselbe Umwandlung, auch wenn man sie in Wasser erhitzt, bis sie undurchsichtig werden. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser entsteht daraus das basische Salz, $4 MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4 aq.$ (Fritzsche).

Sowohl Marignac[1]) als Damour[2]) erhielten aus einer freiwillig verdunstenden Lösung von saurem kohlensaurem Magnesium auch Krystalle von der Formel $MgCO_3 + 4 aq.$ und Kittel[3]) fand in einer Flasche, welche eine solche Lösung enthielt, Krystalle von der Formel $5 MgO, 4 CO_2 + 16 aq.$

Wird die Lösung des sauren kohlensauren Magnesiums oder eine gemischte Lösung von schwefelsaurem Magnesium und zweifach kohlensaurem Natrium, in einer Glasröhre eingeschlossen, auf 160 bis 170° C. erhitzt, also unter starkem Drucke und in einer Atmosphäre von Kohlensäure, so resultirt wasserfreies, neutrales kohlensaures Magnesium, als ein weisser, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehender Sand, der auch darin dem Magnesit gleicht, dass verdünnte Säuren kaum auf ihn wirken (Senarmont[4]).

Magnesia alba (Magnesia salis amari; Magnesia carbonica der Apotheken). — Die bei uns in den Handel kommende *Magnesia alba* besteht aus blendend weissen, sehr leichten, lockeren, vierseitigen Stücken, welche, durch ein Sieb gerieben, ein äusserst lockeres Pulver geben. Sie wird, wie schon oben gesagt, durch Fällen der Lösung eines Magnesiumsalzes mit kohlensaurem Natrium dargestellt, ist also basisch kohlensaures Magnesium. Bei gleicher Beschaffenheit im Aeusseren hat sie doch nicht gleiche Zusammensetzung, indess ist diese nicht sehr verschieden, wie sich aus den folgenden Analysen ergibt.

	1.	2.	3.
Magnesia	40·46	41·75	42·56
Kohlensäure	33·57	33·71	33·00
Wasser	25·97	24·54	24·44
	100·00	100·00	100·00

1. aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck, von Otto untersucht, bei 25° getrocknet; 2. als englische Magnesia (oder *Magnesia carbonica ponderosa*) im Handel, von Laake untersucht, bei 25° getrocknet; 3. unbekannter Herkunft, von Weber untersucht (für Rose's Untersuchungen) bei 100° getrocknet.

In dem ersten und zweiten Präparate stehen Magnesia und Kohlensäure in dem Molecül-Verhältnisse 4 : 3; das erste entspricht annähernd der Formel $3 MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 5 aq.$, das zweite der Formel $3 MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4 aq.$ In dem dritten ist das Molecül-Verhältniss zwischen Magnesia und Kohlensäure 7 : 5; möglich, dass es durchs Trocknen bei

[1]) J. pr. Chem. **69**, 60. — [2]) Ebend. **71**, 375. — [3]) Jahresber. 1857, S. 150. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 215.

100° verändert wurde. Die nach dem unten beschriebenen Pattinson'schen Verfahren aus Dolomit dargestellte *Magnesia alba* hat die Zusammensetzung $5\,MgCO_3, 2\,Mg(OH)_2 + 7\,H_2O$ (Beckurts).

Die Magnesiumsalze, welche man zur Bereitung der *Magnesia alba* verwendet, sind entweder Bittersalz oder Chlormagnesium, das man aus Mutterlaugen abscheidet, oder man nimmt die Mutterlaugen ohne Weiteres, namentlich wenn sie nicht viel organische Substanz enthalten. Sie sind oft ganz frei von Calciumsalzen (S. 316), etwaiger Gehalt an diesen Salzen lässt sich durch Zusatz von schwefelsaurem Natrium beseitigen; es scheidet sich schwefelsaures Calcium aus, da dasselbe in diesen Mutterlaugen unlöslich ist. In Bilin (Böhmen) stellt man, nach Oswald, die *Magnesia alba* aus stark eingedampftem Bitterwasser (S. 732) und Bilinerwasser dar, welches letztere kohlensaures Natrium enthält. Das specielle Verfahren, durch welches das Präparat die äusserst lockere Beschaffenheit erhält, welche man bei uns von ihm verlangt, wird von den Fabriken geheim gehalten [1]).

Unter dem Mikroskope erscheint die *Magnesia alba* in der Form von durchsichtigen, prismatischen Krystallen und Krystallbruchstücken, was jedenfalls dafür spricht, dass sie nicht ein Gemenge von kohlensaurem Magnesium und Magnesiahydrat, sondern eine Verbindung beider, also wirklich ein basisches Salz ist. Sie reagirt sehr schwach alkalisch und ist in Wasser äusserst wenig löslich. Fyfe gibt an, dass sie 2500 Thle. kaltes, 9000 Thle. kochendes Wasser bedürfe, um gelöst zu werden. Dass kohlensäurehaltiges Wasser sie löst, haben wir oben gesehen. Sie wird auch reichlich von Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und Chlormagnesium aufgenommen; die Lösungen reagiren alkalisch. Bei sehr anhaltendem Erhitzen auf 100° C. verliert die *Magnesia alba* etwas Wasser und Kohlensäure, in einer Atmosphäre von Kohlensäure nimmt sie aber bei dieser Temperatur Kohlensäure auf und entlässt Wasser. Bei stärkerem Erhitzen gehen Wasser und Kohlensäure vollständig weg, es bleibt *Magnesia* zurück (*Magnesia usta*; siehe Magnesia). Der in der Natur in monoklinen Krystallen sich findende Hydromagnesit hat ebenfalls die Zusammensetzung der *Magnesia alba*.

Von verdünnter Salzsäure wird die *Magnesia alba* sehr leicht gelöst, unter starkem Aufbrausen; Flocken von Kieselsäure bleiben gewöhnlich zurück. Rothes Blutlaugensalz färbt die Lösung fast immer blau, ein Beweis, dass das Präparat fast immer etwas Eisenoxydul enthält, und Chlorbaryum bringt in der Lösung eine Trübung hervor, wenn es aus Bittersalz bereitet ist. In der Salpetersäurelösung des Präparats zeigt Silbersalz eine Spur von Chlorid, wenn Chlormagnesium zur Darstellung diente. Aus der mit überschüssiger Säure bereiteten Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet Ammoniakflüssigkeit, mit welcher man sie übersättigt, Flocken von Kieselsäure aus. In dem Filtrate darf durch oxalsaures Ammonium keine Fällung entstehen, es enthält sonst mehr als Spuren von Kalk. Glüht man *Magnesia alba* und rührt man die *Magnesia usta* in Wasser, so darf eingetauchtes Curcumapapier darin nicht stark gebräunt werden (Kalk, Alkali); in dem Filtrate ist der Kalk durch oxalsaures Ammonium nachzuweisen.

---

[1]) Oswald, Pharm. Centralbl. 1852, S. 622.

Wird die Lösung eines Magnesiumsalzes durch kohlensaures Alkali heiss gefällt und der entstandene Niederschlag in der Flüssigkeit gekocht, so resultirt eine dichte, schwere *Magnesia alba*, die sich leicht und vollständig auswaschen lässt, deshalb aus reinen Materialien vollkommen rein erhalten werden kann. Sie erscheint unter dem Mikroskope als durchsichtige Körner. Ihre Zusammensetzung ist nach der Dauer des Kochens, Concentration der Lösungen u. s. w. verschieden. Als dichte *Magnesia alba* wird im Handel auch wohl das kohlensaure Magnesium bezeichnet, welches sich beim Erhitzen einer Lösung von doppelt kohlensaurem Magnesium ausscheidet; sie ist neutrales wasserhaltiges Carbonat, wird aber beim Kochen in basisches verwandelt (S. 750). Pattinson stellt dies Präparat aus Dolomit dar; er glüht denselben, so dass das kohlensaure Magnesium die Kohlensäure verliert (S. 732), behandelt den zermahlenen Rückstand mit Wasser und Kohlensäure unter Druck und erhitzt die entstandene Lösung von saurem kohlensaurem Magnesium. Es löst sich kein kohlensaures Calcium, so lange noch Magnesia ungelöst vorhanden ist. In dieser Weise wird nach Lemoine[1]) der grösste Theil der im Handel vorkommenden Magnesia in der Fabrik von Washington bei Newcastle erhalten. Der Dolomit kann auch völlig von Kohlensäure befreit, der Kalk dann durch Wasser möglichst entfernt werden.

Kohlensaures Kalium-Magnesium. — Das kohlensaure Magnesium bildet mit neutralem und mit saurem kohlensaurem Kalium Doppelsalze. Lässt man eine Lösung von Chlormagnesium in einem dünnen Strahle in eine concentrirte Lösung von anderthalb kohlensaurem Kalium fliessen, oder besser, digerirt man *Magnesia alba* 12 bis 15 Stunden lang bei 60 bis 70° C. mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium, so entstehen kleine, gerade rhombische Prismen des Salzes, $K_2CO_3 + MgCO_3 + 4 aq$. Es wird durch kaltes Wasser leicht zersetzt (Deville[2]). — Wird eine Lösung von Chlormagnesium mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium im Ueberschusse vermischt, so scheiden sich nach einigen Tagen aus derselben triklinische Krystalle aus, welche der Formel $MgCO_3 + KHCO_3 + 8 aq$. entsprechen. Deville erhielt die Krystalle nur mikroskopisch, Berzelius gross. Von Wasser werden sie nicht gelöst, aber allmälig dadurch zersetzt, es entsteht neutrales kohlensaures Magnesium mit 3 Mol. Wasser. Bei 100° C. verlieren sie das Krystallwasser.

Kohlensaures Natrium-Magnesium. — Das wasserfreie Salz, $Na_2CO_3 + MgCO_3$, entsteht nach Deville beim Digeriren von *Magnesia alba* bei 60 bis 70° mit wässerigem, saurem kohlensaurem Natrium in mikroskopischen Krystallen (Deville[3]). Ein Salz mit 15 Mol. H_2O krystallisirt nach Nörgaard aus concentrirtem, wässerigem, schwefelsaurem Magnesium, welches mit kohlensaurem Natrium fast bis zur bleibenden Trübung versetzt ist, bei niederer Temperatur in rhombischen Prismen.

Kohlensaures Ammonium-Magnesium. — Favre erhielt das Doppelsalz, $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 + 4 aq$., aus gemischten Lösungen von saurem kohlensaurem Magnesium und gewöhnlichem kohlensaurem Ammonium.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1873, 588. — [2]) Pharm. Centralbl. 1852, 217. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **33**, 75.

Schaffgotsch[1]) fand, dass es sich allmälig krystallinisch ausscheidet, wenn man zu Lösungen von Chlormagnesium und schwefelsaurem Magnesium einen beträchtlichen Ueberschuss einer mit Ammoniakflüssigkeit gemischten concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium zugibt. Die Magnesia wird auf diese Weise so vollständig abgeschieden und das Doppelsalz ist so wenig löslich in der ammoniakalischen Flüssigkeit, dass es von Schaffgotsch für analytische Zwecke, namentlich zur Scheidung des Magnesiums von den Alkalimetallen empfohlen ist (S. 522). Das Salz bildet durchscheinende, rhombische Krystalle, die schon an der Luft Ammoniak verlieren und beim Glühen Magnesia hinterlassen.

Kohlensaures Calcium-Magnesium. — Da kohlensaures Magnesium und kohlensaures Calcium isomorph sind, so können sie einander vertreten. In der Natur kommen solche isomorphe Mischungen häufig vor und oft sind darin die beiden Verbindungen in einfachen Aequivalent-Verhältnissen vorhanden. Die (rhomboedrisch) krystallisirten Mischungen werden im Allgemeinen Bitterspath, Dolomitspath genannt; die körnigen bis dichten, Bitterkalk, Dolomit; tritt das kohlensaure Magnesium sehr zurück, so redet man von dolomitischen Kalken, Magnesiakalken. Als Normaldolomit pflegt die Mischung oder Verbindung $CaCO_3 + MgCO_3$ betrachtet zu werden. Ueber die Entstehung des Dolomits sind zahllose Ansichten ausgesprochen worden. Wird eine Lösung von Chlormagnesium mit kohlensaurem Calcium auf 200°C., also unter starkem Drucke, erhitzt, so entstehen Dolomit und Magnesit. Schwefelsaures Magnesium soll nach Einigen auf diese Weise ebenfalls Dolomit und, natürlich, zugleich Gyps geben, nach Anderen nur Magnesit, gemengt mit kohlensaurem Calcium. Aus einer Lösung von saurem kohlensaurem Calcium und schwefelsaurem Magnesium sollen sich in hoher Temperatur Dolomit und Gyps ausscheiden[2]). Moitessier fand in einem Mineralwasser, das saures kohlensaures Calcium und Magnesium enthielt und das in einer nicht dicht verschlossenen Flasche aufbewahrt war, Krystalle von der Zusammensetzung des Normal-Dolomits.

Körnige und dichte Dolomite dienen als Bausteine, ebenso dolomitischer Kalkstein, und thonhaltige Arten werden zu hydraulischem Kalke benutzt. Von der Verwendung des Dolomits zur Darstellung von Magnesiumpräparaten ist bei dem schwefelsauren Magnesium und der *Magnesia alba* die Rede gewesen, und dort ist auch das Verhalten besprochen, auf welches sich die Verwendung gründet.

Saures kohlensaures Magnesium. — Ein solches Salz ist nicht im festen Zustande bekannt, doch in der Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser anzunehmen. Ueber diese Löslichkeit liegen verschiedene Angaben vor. Nach G. Merkel[3]) löst sich 1 Thl. Magnesiumcarbonat bei 5° und einem Drucke von:

1 Atmosph.	in 761 Thln.	4 Atmosph.	in 110·7 Thln.
2 „	„ 744 „	5 „	„ 110·0 „
3 „	„ 134 „	6 „	„ 76·0 „

[1]) Pogg. Ann. **104**, 482; Pharm. Centralbl. 1858, 748. Divers, Chem. Centralbl. 1862, 574 hat offenbar Schaffgotsch's Versuche nicht gekannt. — [2]) Compt. rend. 1848, **26**, 311; Sartorius von Waltershausen, Pogg. Ann. **49**, 137. Hunt, Jahresber. 1859, 134; 1866, 177. — [3]) Wagn. Jahresber. 1867, 213.

Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist. P. Engel und J. Ville[1]) erhielt dagegen folgende Resultate:

Druck Atmosph.	Temperatur Grad	$MgCO_3$, gelöst in 1 l kohlensaurem Wasser g	Druck mm	Temperatur Grad	$MgCO_3$, gelöst in 1 l kohlensaurem Wasser g
1·0	19·5	25·79	751	13·4	28·45
2·1	19·5	33·11	760	19·5	25·79
3·2	19·7	37·3	762	29·3	21·945
4·7	19·0	43·5	764	46·0	15·7
5·6	19·2	46·2	764	62·0	10·38
6·2	19·2	48·51	765	70·0	8·1
7·5	19·5	51·2	765	82·0	4·9
9·0	18·7	56·59	765	90·9	2·4
			765	100·0	0·0

In den Lösungen sind ziemlich genau auf 1 Mol. Mg 2 Mol. CO_2 enthalten, wie es die Formel $H_2Mg(CO_3)_2$ verlangt, und dieselben haben den eigenthümlich bitteren Geschmack der Magnesiumsalzlösungen, während das neutrale Carbonat geschmacklos ist (H. Beckurts[2]).

Kieselsaures Magnesium. — Neutrales kieselsaures Natrium bringt in verdünnten Chlormagnesiumlösungen einen gallertartigen Niederschlag hervor, der die Zusammensetzung $3\,CaSiO_3 + 5\,H_2O$ besitzt. In der Natur sind die Magnesiumsilicate sehr verbreitet. Von der grossen Gruppe von Mineralien, welche wesentlich aus diesem Salze bestehen oder dasselbe doch überwiegend enthalten, mögen nur die folgenden hier aufgeführt werden.

Die Augit- und Hornblende-Mineralien, welche als wesentliche Gemengtheile von Gebirgsarten vorkommen, haben die Zusammensetzung $RSiO_3$, in welcher Formel R Magnesium, Calcium, Eisen, Mangan (letztere als zweiwerthige Metalle) sein kann; sie enthalten aber oft zugleich Eisenoxyd und Thonerde. Die weissen Augite (z. B. der gut krystallisirte, durchsichtige Diopsid) haben die Zusammensetzung $CaMg(SiO_3)_2$, während die krystallisirten weissen Hornblenden die Zusammensetzung $CaMg_3(SiO_3)_4$ besitzen. Auch das faserige Umwandlungsproduct dieser Mineralien, der Asbest oder Tremolith und Amianth oder Strahlstein, gehört zum Theil hierher. Der Asbest erleidet als faserige, anorganische Substanz bei chemischen Operationen Verwendung, namentlich zu porösen Tampons; man hat Papier aus demselben angefertigt, auch unverbrennliche Gewebe aus demselben hergestellt.

Der Olivin oder Chrysolith ist neutrales Magnesiumorthosilicat, Mg_2SiO_4 oder $Si(O_2Mg)_2$, und bildet grüne, rhombische Krystalle.

[1]) Compt. rend. **93**, 340. — [2]) Arch. Pharm. [3] **18**, 429.

Der Talk ist oft sehr reines Magnesiumsilicat, $H_2Mg_3(SiO_3)_4$. Die weiche, blendend weisse, strahlige, schlüpfrige Art gibt ein Pulver, das der Haut hartnäckig anhaftet und diese schlüpfrig macht. Das Pulver dient als Versatzmittel der Farbsubstanzen, namentlich für Schminke; man stäubt es in neue Handschuhe, damit sich diese bequem anziehen lassen, benutzt es zum Aufsaugen von Fett aus Zeugen. Für letzteren Zweck bestreut man die Fettflecke mit dem Pulver, legt Papier darüber und überfährt es mit einem heissen Plätteisen.

Der Speckstein hat eine dem Talk gleiche Zusammensetzung und kann mehrfach wie dieser angewandt werden. Er wird auch zu Gasbrennern benutzt und zu feuerfesten Tiegeln.

Der Meerschaum ist $H_2Mg_2(SiO_3)_3$ zusammengesetzt. Bekannt ist seine Verwendung zu Pfeifenköpfen und Cigarrenspitzen.

Der Serpentin hat die Zusammensetzung $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$. Der Serpentinfels lässt sich, wegen seiner geringen Härte, leicht verarbeiten; man schneidet ihn in Platten, dreht ihn auf der Drehbank zu Schalen, Vasen u. s. w. Früher war er das üblichste Material zu Reibschalen, jetzt ist er für diesen Zweck mit Recht von dem härteren Porcellan verdrängt. Da er von Säuren nicht schwierig zersetzt wird, so kann er zur Fabrikation von Bittersalz benutzt werden.

Titansaures Magnesium. — Das neutrale Salz, $MgTiO_3$, wird nach Hautefeuille[1]) durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Titansäure mit wenig Salmiak und 10 Thln. Chlormagnesium im Platintiegel (der in einen hessischen Tiegel eingesetzt ist) zur Weissgluth und Ausziehen der erkalteten Schmelze mit Wasser nnd etwas Essigsäure erhalten. Es bildet glänzende, hexagonale oder rhombische Täfelchen, welche härter als Glas sind und ein specifisches Gewicht von 3·91 besitzen. Glüht man ein Gemisch von 2 Thln. Titansäure, 1 Thl. Magnesia und 10 Thln. Chlormagnesium, so erhält man das dem Olivin entsprechende Salz Mg_2TiO_4 in Reguläroctaëdern von grossem Glanze und dem specifischen Gewichte 3·52. Durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt.

Magnesiumtitanfluorid, $MgTiFl_6 + 6H_2O$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen, hexagonalen Krystallen (Marignac[2]).

Chromsaures Magnesium. — Leicht löslich in Wasser. Durch Auflösen von Magnesia in wässeriger Chromsäure und Abdampfen der Auflösung erhält man grosse, citronengelbe, rhombische Krystalle, welche 7 Mol. Wasser enthalten ($MgCrO_4 + 7H_2O$), und welche mit Bittersalz isomorph sind. Das specifische Gewicht derselben ist 1·66 (Kopp[3]), 1·75 (Bödecker).

Chromsaures Magnesium-Kalium, $K_2CrO_4, MgCrO_4 + 2H_2O$. — Das Salz bedarf ungefähr 4 Thle. Wasser zur Lösung und ist nicht löslich in Alkohol. Es wird, nach Anthon, in vierseitigen, gelben Tafeln erhalten, wenn man eine Auflösung von dichromsaurem Kalium mit kohlensaurem Magnesium neutralisirt und abdampft. Nach Schweitzer krystallisirt das Salz monoklin, das specifische Gewicht ist nach Schröder

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 4, 169. — [2]) Ann. min. [5] 15, 257. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 42, 97.

2·60. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 28·2, bei 60° 34·3 Thle. Salz. Beim Erhitzen bis zum Glühen schmilzt es, entwickelt heftig Sauerstoff und hinterlässt ein Gemenge von chromsaurem Kalium, Magnesia und Chromoxyd-Magnesia, MgO, Cr_2O_3. Die letztere ist braun, unlöslich in Alkalien und Säuren (Schweitzer).

Chromsaures Magnesium-Ammonium, $(NH_4)_2CrO_4, MgCrO_4 + 6H_2O$, schiesst aus der gemischten Lösung der beiden Salze in gelben Krystallen an, welche gleiche Gestalt haben mit dem entsprechenden Schwefelsäuresalze (Malaguti und Sarzeau). Das specifische Gewicht desselben ist nach Abbot 1·84.

Molybdänsaures Magnesium. — Das neutrale Salz wird durch Kochen von Molybdänsäure und *Magnesia alba* mit Wasser, Filtriren der entstandenen Lösung und Eindampfen, in deutlichen, vierseitigen Prismen erhalten, die sich in 12 bis 15 Thln. Wasser lösen und der Formel $MgMoO_4 + 5H_2O$ entsprechen. Von den 5 Mol. Wasser gehen 3 Mol. bei 100° C. weg.

Lässt man die Lösung, statt sie einzudampfen, freiwillig verdunsten, so erhält man dünne, durchsichtige Krystalle des neutralen Salzes mit 7 Mol. Wasser, die an der Luft verwittern (Ullik, Delafontaine). Versetzt man die Lösung vor dem Verdunsten mit der berechneten Menge Salpetersäure, so erhält man dicke, tafelförmige, schiefe Prismen des Salzes $3MgO, 7MoO_3 + 20H_2O$, versetzt man sie mit Essigsäure, so entstehen zu Warzen vereinigte, seidenglänzende Nadeln des trimolybdänsauren Salzes, $Mg_3MoO_{10} + 10H_2O$ (Ullik). Auch ein saures tetramolybdänsaures Magnesium (entsprechend dem Natriumsalze darstellbar), $H_2MgMo_8O_{26} + 19H_2O$, und ein saures octomolybdänsaures Magnesium, $H_2MgMo_{16}O_{50} + 29H_2O$, ist dargestellt worden (Ullik[1]).

Molybdänsaures Kalium-Magnesium, $K_2Mg(MoO_4)_2 + 2H_2O$, entsteht beim Verdunsten der gemischten Lösungen gleicher Molecüle molybdänsauren Kaliums und Magnesiums in kleinen, glasglänzenden, luftbeständigen Krystallen, die sich langsam in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen, bei mässigem Erhitzen das Wasser verlieren und bei Rothgluth unzersetzt schmelzen.

Molybdänsaures Ammonium-Magnesium, $(NH_4)_2Mg(MoO_4)_2 + 2H_2O$, wird wie das vorhergehende Salz dargestellt und bildet grössere, entweder rhombische oder monokline Krystalle.

Wolframsaures Magnesium. — Das neutrale Salz, $MgWO_4$, ist auf trocknem Wege, wie das Baryumsalz, von Geuther und Forsberg[2]) dargestellt und bildet bis 4 mm lange Octaëder und Säulen. Kocht man Wasser mit kohlensaurem Magnesium und Wolframsäure, so entsteht das wasserhaltige Salz, $MgWO_4 + 7H_2O$, beim Verdunsten in glänzenden, luftbeständigen Schuppen.

Die Lösungen der Magnesiumsalze werden durch Lösungen der neutralen wolframsauren Alkalien nicht gefällt, ein Verhalten, das, nach Anthon, zur Scheidung der Magnesia von Kalk und Thonerde benutzt werden kann.

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 60, (2) 314, 321. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 120, 272.

Aus vermischten heissen, concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und wolframsaurem Ammonium scheiden sich nach einiger Zeit kleine, perlglänzende Krystalle aus, welche wolframsaures Magnesium-Ammonium sind, der Formel $2(NH_4)_2O, 3MgO, 12WO_3, 24H_2O$ entsprechend (Marignac[1]). Lotz gab der Verbindung die Formel $(NH_4)_2O$, $2MgO$, $7WO_3$, $10H_2O$.

Metawolframsaures Magnesium, $MgW_4O_{13} + 8H_2O$, wird durch Wechselzersetzung von Magnesiumsulfat und metawolframsaurem Baryum erhalten und bildet grosse, glänzende, wahrscheinlich monokline, luftbeständige Krystalle.

Vanadinsaures Magnesium. — Das metavanadinsaure Salz entsteht durch Kochen von *Magnesia alba* mit Vanadinsäure und Verdunsten des farblosen Filtrats an der Luft. Der hinterbleibende Syrup erstarrt allmälig strahlig-krystallinisch (Berzelius). Das divanadinsaure Salz, $MgV_4O_{11} + 8H_2O$, wird durch Fällen einer Lösung von divanadinsaurem Ammonium mit Magnesiumsulfat und Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhalten. Bei letzterer Operation zersetzt es sich leicht (v. Hauer).

Magnesium und Schwefel.

Während sich die Schwefelverbindungen des Calciums, Strontiums und Baryums leicht darstellen lassen und gut untersucht sind, stehen der Darstellung reiner Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel grosse Schwierigkeiten entgegen. Bis vor Kurzem war nur ein nicht ganz reines Monosulfuret, MgS, bekannt, in neuerer Zeit sind von Reichel[2]) auch höhere Schwefelungsstufen, MgS_3 und MgS_4, dargestellt.

Einfach-Schwefelmagnesium.

Formel: MgS. — Moleculargewicht = 56.

Schwefel und Magnesium verbinden sich direct nur schwierig. Nach Reichel bildet sich jedoch Schwefelmagnesium, wenn man Schwefeldampf mit Hülfe von Wasserstoff über glühendes Magnesium leitet, wobei die Bildung des Sulfids unter Feuererscheinung erfolgt. Man erhält dasselbe so als gelbgraue, amorphe oder rothbraune, krystallinische Masse, welche etwas mehr Schwefel enthält, als der Formel MgS entspricht. Bei heftigem Glühen von schwefelsaurem Magnesium im Kohlentiegel, oder mit Kohle bilden sich nur kleine Mengen von Schwefelmagnesium.

Nach Fremy entsteht Schwefelmagnesium, wenn man den Dampf von trocknem Schwefelkohlenstoff über Magnesia gehen lässt, die in einer

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 69, 58. — [2]) J. pr. Chem. [2] 12, 55.

Porzellanröhre in einem Schiffchen aus Kohle zum lebhaften Rothglühen erhitzt wird:



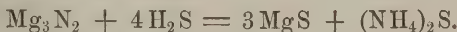
$$2\,MgO + CS_2 = 2\,MgS + CO_2.$$

Nach Reichel entsteht jedoch auf diese Weise ein Oxysulfid, MgO, MgS, als amorphe, unschmelzbare, schwach röthliche Masse, unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid:



$$2\,MgO + CS_2 = MgO, MgS + CSO.$$

Briegleb und Geuther erhielten das Schwefelmagnesium als schmutzig weisses Pulver, durch schwaches Glühen von Stickstoffmagnesium im trocknen Schwefelwasserstoffgas:



$$Mg_3N_2 + 4\,H_2S = 3\,MgS + (NH_4)_2S.$$

Die Analysen des Schwefelmagnesiums ergaben stets einen zu hohen Gehalt an Schwefel und stimmen besser mit der Formel Mg_4S_5 als mit MgS.

Von Wasser wird das Schwefelmagnesium zersetzt, es entsteht Magnesiumhydroxyd und Magnesiumsulfhydrat, $Mg(SH)_2$, geht in Lösung:



$$2\,MgS + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + Mg(SH)_2,$$

aber auch das Sulfhydrat ist sehr unbeständig, zerfällt langsamer oder schneller, je nach der Temperatur, in Magnesia und Schwefelwasserstoff, $Mg(SH)_2 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S$. Das Schwefelmagnesium schliesst sich also an Schwefelsilicium, Schwefelbor an, die durch Wasser sogleich zersetzt werden.

Leitet man durch Wasser, worin *Magnesia usta* suspendirt ist, Schwefelwasserstoff, so entsteht eine Lösung von Sulfhydrat, $MgO + 2\,H_2S = Mg(SH)_2 + H_2O$; beim Erhitzen und Eindampfen entweicht Schwefelwasserstoff und es scheidet sich Magnesia ab. Der Niederschlag, welcher durch eine Lösung von Schwefelnatrium (Na_2S) in der Lösung eines Magnesiumsalzes hervorgebracht wird, ist Magnesiahydrat, in der Lösung befindet sich dann Natriumsulfhydrat, $MgCl_2 + 2Na_2S + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,NaCl + 2\,NaSH$ [1]).

Mehrfach-Schwefelmagnesium.

Durch Erwärmen des Einfach-Schwefelmagnesiums mit Schwefel und Wasser, jedoch nicht bis zum Kochen, erhält man nach Reichel eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich an der Luft unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel und Magnesiahydrat zersetzt. In dieser ist wahrscheinlich ein Polysulfid gelöst, das sich jedoch nicht im festen Zustande erhalten lässt. Das Verhältniss zwischen Magnesium und Schwefel schwankt zwischen MgS_3, MgS_4 und MgS_5. Die Flüssigkeit löst Schwefelarsen und Schwefelantimon.

---

[1]) Pelouze, J. pr. Chem. 97, 482 u. f.

Magnesium und Stickstoff.

Stickstoffmagnesium, Mg_3N_2. — Deville und Caron hielten kleine Krystalle, die bei der Darstellung des Magnesiums auftraten, nach ihrem Verhalten für Stickstoffmagnesium. Briegleb und Geuther[1]) stellten später die Verbindung durch directe Einwirkung von Stickgas auf Magnesium dar. Man erhitzt Magnesiumfeilspähne im Porcellanschiffchen, in einer Porcellanröhre, rasch zum Rothglühen, in einem Strome trocknen reinen Stickgases, das sich in einem Gasbehälter befindet, und lässt in dem Gase erkalten. Das Gas wird anfangs äusserst lebhaft absorbirt, man darf deshalb die am Ende der Porcellanröhre angebrachte, zur Erkennung der Stärke des Gasstromes durch Wasser abgesperrte Glasröhre nur eben die Oberfläche des Wassers berühren lassen, damit das Wasser nicht zurücksteigen kann. Nach Mallet[2]) bildet sich auch Stickstoffmagnesium beim Verbrennen von Magnesium bei ungenügendem Luftzutritte, z. B. beim Erhitzen von Magnesiumfeile im Porcellantiegel.

Das Stickstoffmagnesium ist amorph, grünlich gelb, wird beim Erhitzen bräunlich, dann braun. An der Luft erhitzt oxydirt es sich langsam, in Sauerstoffgas rasch und unter starker Lichtentwickelung. Durch Wasser, schon durch die Feuchtigkeit der Luft, wird es sehr schnell zersetzt, unter Freiwerden von viel Wärme; es entstehen Magnesia und Ammoniak. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesiumsalz und Ammoniumsalz. Aus diesen Zersetzungen folgt die oben angegebene Zusammensetzung (z. B. $Mg_3N_2 + 8HCl = 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$). Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure wirken wie die verdünnten Säuren, concentrirte Schwefelsäure wirkt aber kalt fast nicht ein, auch Chlorgas nicht bemerkbar. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen Magnesiumsalz und Ammoniumsalz, unter Entwickelung von schwefliger Säure, und in Chlorwasserstoffsäuregas erhitzt werden unter lebhaftem Erglühen Chlormagnesium und Chlorammonium gebildet. In einem Strome trocknen Schwefelwasserstoffgases gibt es, bei mässiger Glühhitze, langsam Schwefelammonium und Schwefelmagnesium (siehe dies). In Kohlensäuregas stark geglüht entstehen Magnesia und Cyan, Kohle scheidet sich aus. Beim Erhitzen im Dampfe von Phosphorsuperchlorid werden Chlormagnesium und Phosphorstickstoff gebildet.

Magnesium und Phosphor.

Phosphormagnesium, Mg_3P_2. — Nach Parkinson[3]) entsteht die Verbindung unter lebhafter Reaction, wenn man Magnesiumfeilspähne mit amorphem (rothem) Phosphor rasch zum Rothglühen erhitzt. Emmerling[4]) erhielt sie beim Erhitzen von metallischem Magnesium mit ge-

[1]) A. a. O. — [2]) Chem. News 38, 39. — [3]) J. pr. Chem. 101, 377. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 152.

wöhnlichem Phosphor im zugeschmolzenen Glasrohre. Sie ist stahl- oder bleigrau, hart, spröde, schwer schmelzbar, zersetzt sich mit Wasser sofort unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas, ebenso mit Salzsäure und zerfällt auch an der Luft unter Bildung von Magnesiumphosphat.

Die durch grosse Widerstandsfähigkeit, selbst gegen concentrirte Säuren ausgezeichnete schwarze, russähnliche Substanz, welche Blunt[1]) erhielt, indem er in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas Phosphordampf über erhitztes Magnesium leitete, ist nach Parkinson nicht Phosphormagnesium, sondern ein Gemenge von Kohle, Magnesia und etwas Phosphormagnesium. Er fand, dass die Kohlensäure von dem Magnesium früher zersetzt wird, als der Phosphordampf auf das Metall wirkt.

Magnesium und Silicium.

Siliciummagnesium, Kieselmagnesium. — Martius[2]) bemerkte zuerst, dass die Schlacke, welche bei der Darstellung des Magnesiums nach Deville's Verfahren resultirt, in Salzsäure gebracht, das durch Selbstentzündlichkeit ausgezeichnete Siliciumwasserstoffgas entwickelt, also Siliciummagnesium enthält (siehe Siliciumwasserstoff, 2. Abth., S. 934). Bei den, in Folge davon, von Wöhler und Martius angestellten Versuchen wurde durch Schmelzen von 40 Chlormagnesium, 35 Kieselfluornatrium, 10 Chlornatrium und 20 Natrium eine grauschwarze, mit metallglänzenden, dunkel eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen erfüllte Masse erhalten (a. a. O.) und bei sehr hoher Temperatur, unter Anwendung von Flussspath als Flussmittel, dunkel eisenschwarze, wohlgeflossene, auf dem Bruche krystallinische Metallkörner. Dieselben erwiesen sich als ein Gemenge von Siliciummagnesium und Silicium, sie hinterliessen nämlich beim Behandeln mit Salzsäure krystallisirtes Silicium. Eine nach grösserem Maassstabe ausgeführte Reduction ergab kleine, schwarze Metallkügelchen, welche, in Salzsäure gebracht, sich frei von Silicium erwiesen, und welche, nachdem sie durch Behandeln mit Salmiaklösung von anhängendem Magnesium befreit waren, ein Aggregat von bleigrauen Octaëdern darstellten. Es wurden darin 52·9 Magnesium, 47·1 Silicium gefunden, entsprechend der Formel Mg_2Si. In Salzsäure lösten sie sich unter heftiger Entwickelung von Gas, das sich anfangs nicht entzündete, bald aber selbstentzündlich auftrat und heftig explodirte. Es blieb weisses, pulveriges Siliciumoxyd zurück.

Nach Geuther[3]) wird das krystallisirte Siliciummagnesium am zweckmässigsten auf folgende Weise erhalten. Man bringt auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels etwas gepulvertes Kochsalz, schüttet darauf etwa die Hälfte eines innigen Gemenges aus 7 g Kieselfluornatrium und 2·5 g geschmolzenem Kochsalze, legt 2·5 g Magnesium darauf und schüttet nun den Rest des fraglichen Gemenges zu, so dass das Metall ganz davon bedeckt ist. Die Zwischenräume an der Tiegelwand füllt man mit Kochsalzpulver aus und bedeckt das Ganze noch mit einer

[1]) J. pr. Chem. 96, 209; Chem. Centralbl. 1865, 912. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 107, 112. — [3]) Chem. Centralbl. 1865, 1042.

dünnen Lage des Salzpulvers. Man gibt nun rasch Feuer und lässt, wenn das Reactionsgeräusch vorüber ist, noch 5 bis 8 Minuten im Ofen. Dann rührt man mit einem irdenen Pfeifenrohre vorsichtig um und lässt bedeckt erkalten. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man einen einzigen Regulus von Magnesium, der mehr oder weniger mit Siliciummagnesium beladen ist. Zur Entfernung des Magnesiums behandelt man denselben mit Salmiaklösung, die zurückbleibenden Krystalle wäscht man wiederholt mit Wasser, dann trocknet man sie in gelinder Wärme. Der Ueberzug von Kieselsäure wird abgerieben. Geuther fand für dieselben die Formel Mg_5Si_3.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Magnesiums.

Zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums, resp. der Magnesia, in deren Verbindungen, operirt man so, dass entweder schwefelsaures Magnesium, oder Magnesia, oder pyrophosphorsaures Magnesium resultirt, aus deren Gewichte dann die Menge des Magnesiums, resp. der Magnesia berechnet wird. 100 schwefelsaures Magnesium = 33·35 Magnesia = 20 Magnesium; 100 Magnesia = 60 Magnesium; 100 pyrophosphorsaures Magnesium = 36·03 Magnesia.

In schwefelsaures Magnesium lässt sich das Magnesium aller Verbindungen überführen, aus denen bei der Einwirkung von Schwefelsäure der mit dem Magnesium oder der Magnesia verbundenen Körper in flüchtiger Verbindung abgeschieden wird. Man behandelt die Verbindungen mit Schwefelsäure, dampft ein und verjagt den Ueberschuss der Säure (S. 686). Zu starkes Glühen des schwefelsauren Magnesiums ist zu vermeiden.

Magnesiumverbindungen, welche Magnesia hinterlassen, wenn man sie auf passende Weise glüht, werden so geglüht; z. B. die Magnesiumsalze der organischen Säuren, kohlensaures Magnesium.

Aus Lösungen der Magnesiumverbindungen wird durch Ammoniak und phosphorsaures Natrium phosphorsaures Ammonium-Magnesium gefällt, welches, geglüht, pyrophosphorsaures Magnesium hinterlässt. Wenn in den Lösungen durch Ammoniakflüssigkeit allein schon ein Niederschlag entsteht, so löst man diesen durch Zugeben von Salzsäure, dann fügt man wieder Ammoniakflüssigkeit und nun die Lösung von phosphorsaurem Natrium hinzu. Zu viel Ammoniumsalz in die Lösung zu bringen, ist unzweckmässig, Ammoniakflüssigkeit aber wird in beträchtlichem Ueberschusse angewandt. Beim Umrühren vermeidet man die Berührung des Glasstabes mit den Wänden des Becherglases, weil sich der Niederschlag an den geriebenen Stellen festsetzt. Man lässt, vor dem Filtriren, 12 bis 24 Stunden stehen. Der auf den Filtern gesammelte Niederschlag wird mit einem Gemenge aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, nicht länger als nöthig. Der Rückstand vom Glühen des Niederschlages ist selten vollkommen weiss; man hat vorgeschlagen, ihn mit einigen Tropfen Salpetersäure zu befeuchten und wiederholt zu glühen, um ihn völlig weiss zu machen; es ist dies jedoch durchaus nicht nöthig; nach Campbell[1]) kann es sogar zu Unrichtigkeiten führen.

[1]) J. pr. Chem. 89, 502.

Für wasserhaltige Magnesiumverbindungen gilt das, was bei Bestimmung des Baryums, Seite 687, gesagt ist.

Die Scheidung der durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Erzmetalle vom Magnesium, macht keine Schwierigkeiten, sie ist durch Schwefelwasserstoff vollständig zu erreichen. Ebenso verhält es sich mit denjenigen Erzmetallen, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden; man hat hier nur dahin zu sehen, dass die Lösung hinreichend Salmiak enthält, um das Gefälltwerden von Magnesiahydrat durch Ammoniak zu verhindern.

Die Erdmetalle werden vom Magnesium in der Regel aus salmiakhaltiger Lösung ihrer Salze durch Ammoniakflüssigkeit getrennt. Es ist häufig gerathen, den Niederschlag (das Hydrat der Erde) in Salzsäure zu lösen und nochmals durch Ammoniakflüssigkeit zu fällen, um Spuren von anhängender Magnesia zu beseitigen. Da aus Lösungen von Eisenoxyd-, Chromoxyd-, Uranoxydsalzen, resp. den Chloriden der Metalle, durch Ammoniakflüssigkeit Oxydhydrat gefällt wird, so sollte man meinen, dass die Trennung dieser Metalle von Magnesium ebenfalls durch Ammoniakflüssigkeit bewerkstelligt werden könne. Bei Eisen geht dies, wenn man den Niederschlag in Salzsäure löst und nochmals fällt, aber besser ist es, hier die Fällung durch Schwefelammonium vorzunehmen, oder aus saurer Lösung, nach Zusatz von essigsaurem Natrium, durch Erhitzen (Seite 615). Für Chrom und Uran ist die Fällung durch Ammoniak ganz ungeeignet, weil der entstehende Niederschlag eine Verbindung der Oxyde dieser Metalle mit Magnesia enthält. Dasselbe gilt für die Fällung durch Schwefelammonium, da dies aus Chromoxydsalzen nicht Schwefelchrom, sondern Chromoxydhydrat, aus Uranoxydsalzen Uranoxysulfid fällt. Wie operirt werden muss, siehe bei Uran und Chrom.

Baryum und Strontium lassen sich von Magnesium durch Schwefelsäure scheiden; die Scheidung des Calciums, welche sehr häufig vorkommt, geschieht in der Regel mittelst oxalsauren Ammoniums aus schwach ammoniakalisch gemachter Flüssigkeit. In der Flüssigkeit muss so viel Salmiak vorhanden sein, dass durch Ammoniak nicht Magnesia gefällt wird, und man muss oxalsaures Ammonium in reichlichem Ueberschusse anwenden. Ist viel Magnesiumsalz vorhanden, so ist es zweckmässig, den Niederschlag nach dem Glühen nochmals zu lösen und den Kalk zum zweiten Male durch oxalsaures Ammonium zu fällen [1]). Die Scheidung des Magnesiums von den Alkalimetallen ist schon bei diesen (Seite 521 u. f.) angegeben.

Stört vorhandene Phosphorsäure die Bestimmung des Magnesiums oder die Scheidung von anderen Metallen, so muss die Säure beseitigt werden. Es ist darüber ausführlich 2. Abth., S. 378 und 388 u. f. gesprochen. Befindet sich z. B. in einer Flüssigkeit Magnesiumsalz und Eisensalz (Oxydsalz, resp. Chlorid) neben Phosphorsäure, so sind weder Ammoniakflüssigkeit noch Schwefelammonium zur Scheidung des Eisens anwendbar. Die erstere fällt aus der Lösung ein Gemenge von phosphorsaurem Eisenoxyd, Eisenoydhydrat und phosphorsaurem Ammonium-Magnesium, das letztere fällt Schwefeleisen und phosphorsaures Ammonium-Magnesium. Man muss dann operiren, wie a. a. O. gelehrt, die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd aus essigsaurer Lösung durch Erhitzen fällen.

---

[1]) Vergl. Scheerer, Ann. Chem. Pharm. **110**, 236.

Zink.

Literatur: Bergman, De mineris Zinci Opusc. 2, 209. — De Lasonne, Crell. chem. J. 3, 165; 5, 59. — A. Vogel, Schw. J. 11, 408. — Schindler, Mag. Pharm. 31, 167; 36, 43. — Wackenroder, Ann. Chem. Pharm. 10, 63; 11, 151; 42, 348; N. Br. Arch. 16, 133. — Kane, Ann. chim. phys. 72, 290. — Kühn, Jahrb. d. Chem. u. Pharm. 1830, 300. — Bolley, Ann. Chem. Pharm. 95, 294. — Julien, Ann. min. [5] 16, 477.

Syn. Spiauter. — Zeichen: Zn. — Atomgewicht = 65.

Das Zink gehört zu den ziemlich selten vorkommenden Metallen. Es findet sich nur sehr selten gediegen. Becker [1]) und Phipson [2]) haben es so bei Victoria in Australien beobachtet.

Die wichtigsten Zinkverbindungen, welche die Natur bietet, Zinkerze im weiteren oder engeren Sinne, sind: das kohlensaure Zink, $ZnCO_3$, (Galmey, edler Galmey, Zinkspath), basisches kieselsaures Zink, $Zn_2SiO_4 + H_2O$ (Galmey, Kieselgalmey, Willemit, Kieselzinkerz) und Schwefelzink, ZnS (Zinkblende). Seltener finden sich Franklinit, $(Zn, Fe)O + Fe_2O_3$, Rothzinkerz, ein unreines Zinkoxyd mit wechselnden Mengen von Manganoxyd, Zinkblüthe, $ZnCO_3 + 2Zn(OH)_2$, Messingblüthe, $2CuCO_3 + 3Zn(OH)_2$, Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7H_2O$, Zinkspinell oder Gahnit, $ZnO + Al_2O_3$ u. s. w.

In den meisten Zinkerzen hat das Zink das Cadmium zum Begleiter, d. h. so ist in den Zinkerzen gewöhnlich ein, indess immer nur kleiner Theil des Zinks durch Cadmium vertreten, dessen Verbindungen mit den entsprechenden Zinkverbindungen isomorph sind (siehe Cadmium). In einigen Zinkerzen ist auch etwas Gallium enthalten, z. B. in den Zinkblenden von Pierrefitte, von Asturien und von Bensberg.

Auf den Galmeyhügeln Rheinpreussens wächst eine Violaart (*Viola calaminaria*, Léjeune, vielleicht Abart von *Viola lutea*, Smith), deren Asche Zink enthält (Braun [3]). Auch in der Asche einer wahrscheinlich aus Berwick stammenden schottischen Steinkohle ist Zink gefunden worden (Richardson).

Obgleich der Galmey, unter dem Namen Cadmium, schon in den ältesten Zeiten bekannt war und zur Darstellung von Messing benutzt wurde, so lernte man in Europa doch erst in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts das Zink im metallischen Zustande aus seinen Erzen abscheiden. Es kam früher aus dem Oriente zu uns und scheint zuerst von Paracelsus als ein eigenthümliches Metall erkannt zu sein, wenigstens hat Parcelsus den Namen Zink eingeführt. Die Flüchtigkeit, Destillirbarkeit desselben macht eigenthümliche Anlagen zur Gewinnung aus den

---

[1]) Jahresber. Mineral. 1857, 698. — [2]) Compt. rend. 55, 218. — [3]) Pogg. Ann. 92, 175.

Erzen erforderlich, und da es in sehr bedeutender Menge hüttenmännisch gewonnen wird, so hat der Chemiker nicht nöthig, es aus den Erzen abzuscheiden.

Das Metall.

Das gewöhnliche in den Handel kommende Zink ist nie ganz rein; es enthält meistens Eisen (das schlesische aus den Kesseln, in denen es umgeschmolzen wird), Mangan, Blei, Kupfer, Cadmium, auch Zinn, Arsen, Antimon; selbst Kobalt und Nickel werden als Beimengungen genannt. Die folgenden Analysen käuflicher Zinksorten mögen eine Stelle finden:

	1.	2.	3.	4.	5.
Zink	96·27	99·05	98·76	99·17	94·471
Blei	3·33	0·27	0·91	0·68	2·393
Eisen	0·10	Spur	0·17	0·14	0·136
Cadmium . . .	0·30	0·23	0·16	—	Spur

	6.	7.	8.	9.
Zink	98·054	99·378	99·982	99·976
Blei	1·563	0·503	—	—
Eisen	0·101	0·041	0·018	0·024
Cadmium . . .	0·282	0·078	—	—

1., 2., 3. nach Wittstein, österreichisches Zink; 4. nach Jacquelain, das Metall enthielt noch 0·003 Thle. Kohlenstoff, 5. bis 9. nach Mittheilungen des American Chemist, Mai 1871, und zwar 5. aus Schlesien, 6. aus Bleiberg, 7. aus La Salle, 8. aus Leigh (Pennsylvanien), 9. aus Neu Jersey.

Ueber den Arsengehalt des käuflichen Zinks liegen Untersuchungen von Schäuffele [1]) vor. Derselbe fand in einem Kilogramme:

Französischen Zinks	0·00426 g Arsen.
Schlesischen Zinks	0·00097 „ „
Zink der Vieille-Montagne	0·00062 „ „
Zink von Corfali	0·00005 „ „

Nach Wackenroder hinterlässt schlesisches Zink beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure 2 Proc. eines schwarzen Pulvers aus Schwefelblei und Kohlensplittern bestehend.

Das käufliche Zink lässt sich zur Darstellung von Zinkpräparaten in den Fällen verwenden, wo eine Entfernung der fremden Metalle auf nassem Wege zu bewerkstelligen ist.

Vollkommen reines Zink kann durch eine wiederholte Destillation des käuflichen Zinks, wie sich schon aus der Gewinnung des Zinks ergiebt, wohl nicht erhalten werden, aber der bei weitem grösste Theil der fremden Metalle lässt sich durch Destillation entfernen, besonders wenn man den zuerst übergehenden Antheil, welcher Cadmium (und Arsen) enthält, beseitigt, und wenn man die Destillation nicht bis zur Verflüchtigung der ganzen Menge des Zinks fortsetzt.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1850, 398.

Die Destillation wird aus irdenen oder graphitenen Retorten bei lebhafter Rothglühhitze bewirkt. Man muss dabei den Hals der Retorte möglichst perpendiculär herabhängen lassen, und man muss während der Destillation mittelst eines gebogenen Eisendrahtes die in dem Halse sich ansetzenden Metallklumpen fortwährend losstossen, damit sie denselben nicht verstopfen und damit sie in die darunter stehende, mit Wasser gefüllte Schale fallen. Wittstein [1]) destillirt auf diese Weise, bei Anwendung eines Windofens mit aufgesetztem Dome, 4 Pfund Zink in 2 bis 3 Stunden und erhält $3^1/_2$ bis $3^3/_4$ Pfund reines Product. — Berzelius empfiehlt zur Destillation den Tiegelapparat, welchen man in England zur Gewinnung des Zinks benutzt, mit der Abänderung, dass das Rohr, welches durch den Boden des Tiegels geht, nicht von Eisen, sondern von Thon sei und dass es, wie natürlich, so hoch in den Tiegel hinauftrete, dass nur die Dämpfe des Zinks, nicht das geschmolzene Zink selbst, durch dasselbe gehen können. — Jacquelain [2]) destillirt in einem Strome reinen und trocknen Wasserstoffgases, den er durch eine glühende Porzellanröhre leitet, welche das Zink in Schiffchen enthält. Nach Beendigung der Destillation findet sich das Metall im kälteren Theile der Röhre.

Um vollkommen reines Zinkmetall zu erhalten, giebt es kein anderes Mittel, als das auf nassem Wege dargestellte reine Zinkoxyd, mit Kohle gemengt, in einem der eben beschriebenen Destillirapparate zu reduciren. Reducirt man das Zinkoxyd durch Wasserstoffgas, so muss der Gasstrom ein lebhafter sein (Deville [3]).

Auf die Eigenschaft des Zinks, sich beim Schmelzen mit Schwefel nicht mit diesem zu Schwefelzink zu verbinden, gründet sich eine Methode der Reinigung des käuflichen Zinks, die früher sehr gewöhnlich benutzt wurde, die auch wohl noch jetzt empfohlen wird, die aber ein vollkommen reines Zink nicht liefert. Man rührt das schmelzende Zink mit einem hölzernen, mit Fett bestrichenen und in Schwefel getauchten Stabe um, oder man rührt in dasselbe wiederholt ein Gemenge von Schwefel und Kohle, um die fremden, das Zink verunreinigenden Metalle in Schwefelmetalle zu verwandeln, welche dann von der Oberfläche des Zinks, auf der sie eine Haut bilden, leicht abgezogen werden können. Gunnig [4]) schmilzt das granulirte Zink mit einer Mischung von Schwefel und Soda. — Zur Entfernung des etwa vorhandenen Arsens lässt Meillet [5]) das granulirte Zink schichtenweise mit $^1/_4$ Salpeter in einen Tiegel bringen und allmälig bis zur eintretenden Reaction und zum Schmelzen des Metalls erhitzen. Ein Gehalt des Zinks an Kohle gibt nicht zur Entstehung von Kohlenwasserstoffen beim Auflösen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure Veranlassung (Violette [6]), die Kohle scheint also nicht in chemischer Verbindung mit dem Zinke in diesem enthalten zu sein. Stas stellt kohlenfreies, aber bleihaltiges Zink durch Zusammenschmelzen von käuflichem Zink mit 5 Proc. Bleiglätte dar.

Das Zink ist ein weisses Metall mit einem Stiche ins Bläuliche und besitzt starken Metallglanz. Es schmilzt nach Person bei 433·3° des Quecksilberthermometers, 415° des Luftthermometers. Bei hoher Tem-

---

[1]) Repert. f. d. Pharm. **61**, 220. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **7**, 199. — [3]) Pharm. Centralbl. 1855, 416. — [4]) Jahresber. f. Chem. 1868, 238. — [5]) J. d. Pharm. **27**, 625. — [6]) Compt. rend. **77**, 940, vergl. 1. Abth., S. 103.

peratur (Glühhitze) geschmolzen und gegossen erscheint es grobblätterig auf dem Bruche, bei eben ausreichender Schmelzhitze geschmolzen und gegossen ist es nach dem Erstarren kleinkörnig (Bolley[1]). Giesst man das eben geschmolzene Metall auf die Fläche eines schlechten Wärmeleiters, z. B. eines Pappkästchens und giesst den flüssig gebliebenen Theil von dem erstarrten ab, so erhält man das Zink nach Stolba[2]) in flachen, vollkommen ausgebildeten, hexagonalen Pyramiden; Nöggerath[3]) erhielt es in sechsseitigen Prismen. Nickles[4]) beobachtete bei Zink, das im Wasserstoffstrome destillirt war, Pentagonaldodecaëder, welche indessen nach G. Rose[5]) Aggregate vieler kleiner Krystallindividuen sind. Kupferhaltiges Zink krystallisirt regulär (G. Rose[6]), Storer[7]), natriumhaltiges (96 Proc. Zink) in Würfeln, arsenhaltiges in Octaëdern (Cooke), antimonhaltiges tetragonal (Cooke). Wahrscheinlich ist das Zink dimorph.

Je nach der Temperatur zeigt sich das Zink spröde oder dehnbar (hämmerbar, walzbar). Bei gewöhnlicher Temperatur ist es nicht so zäh, dass es sich ausplätten liesse, sondern zerbricht es in der Richtung der Blätterdurchgänge. Zwischen 100° und 150° C. wird es hämmerbar und kann dann zu Blech ausgewalzt werden, in welcher Gestalt es eine Reihe der nützlichsten Anwendungen erleidet. Bei 200° C. wird es wieder so spröde, dass es in einem Mörser, der diese Temperatur besitzt, zu Pulver gestossen werden kann. Auf die Sprödigkeit und Zähigkeit hat übrigens auch die Temperatur bei Schmelzen Einfluss. Hoch erhitzt und ausgegossen ist es spröde, bei niederer Temperatur gegossen ist es walzbar. Also auch hier Zusammenhang zwischen krystallinischem Gefüge und Sprödigkeit, und daher für die Praxis die Regel, das Metall in grossen Kesseln zu schmelzen, und in die schmelzende Masse, vor dem Ausgiessen in erwärmte Formen, einige Stücken starren Zinks einzuwerfen, wenn das Metall zu Blech verarbeitet werden soll (Bolley a. a. O.). Erhitzt man gewalztes Zink auf 150°, so wird es nach Kalischer[8]) fast so klanglos wie Blei, lässt sich leichter biegen, bricht aber auch leichter und gibt beim Biegen ein Geräusch, welches dem Schreien des Zinns entspricht. Das Zink ist dann krystallinisch geworden, was sich durch Aetzen mit Kupfervitriol nachweisen lässt.

Das specifische Gewicht des Zinks ist je nach der Behandlung des Metalls etwas verschieden. Bei Schmelzhitze ausgegossen und langsam abgekühlt ist dasselbe nach Bolley 7·145, nach Rammelsberg 7·128, bei Glühhitze ausgegossen nach denselben Forschern 7·120 und 7·101. Rasch abgekühlt ist das specifische Gewicht etwas grösser, nämlich bei Schmelzhitze ausgegossen nach Bolley 7·158, nach Rammelsberg 7·147, bei Glühhitze ausgegossen 7·109, resp. 7·037. Gewalztes Zink hat nach Bolley das specifische Gewicht 7·2 bis 7·3. Nach Brisson ist das specifische Gewicht von käuflichem, geschmolzenem und erstarrtem Zink 6·861, von gewalztem 7·1908, nach Karsten von reinem ungewalztem 6·9154, nach Matthiessen von arsenfreiem umdestillirtem 7·148 bei 15° C. Der lineare Ausdehnungscoefficient des Zinks bei 40° C. ist nach Fizeau

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **45**, 294. — [2]) J. pr. Chem. **89**, 122; **96**, 178. Sharples beobachtete Zinkkrystalle an der erhitzten Stelle einer thermoelektrischen Batterie (Sill. Am. J. [3] **7**, 223). — [3]) Pogg. Ann. **39**, 324. — [4]) Ann. chim. phys. [3] **22**, 37. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1852, 26. — [6]) Pogg. Ann. **107**, 448. — [7]) Chem. Centralbl. 1861, 279. — [8]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 2747.

0·00002918, der bei einer Temperaturerhöhung von 1°C. erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmilliontel 1·27, die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100°C. 0·002905. Das Zink ist noch so weich, dass es die Feile verschmiert, durch Walzen wird es etwas härter. Die Festigkeit ist gering; bei gegossenem Zink, dessen Bruch immer in der Richtung der Blätter seines krystallinischen Gefüges erfolgt, nur etwa 395 Pfund per Quadratcentimeter, bei Blech und Draht beträchtlich höher, 2630 bis 3120 Pfund (Karmarsch). Die specifische Wärme des destillirten Zinks ist nach Schüller und Wartha[1]) = 0·09393.

In lebhafter Rothglühhitze verdampft das Zink; sein Siedepunkt ist nach Becquerel 891°C., nach Deville und Troost 1040°C.[2]); der Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit einer bläulich weissen Flamme. Das auf diese Weise gebildete Zinkoxyd, welches höchst feuerbeständig ist, wird von dem Luftstrome mechanisch fortgerissen (*Flores Zinci*, *Lana philosophica*). Wird Zink bei Zutritt der Luft geschmolzen und zum starken Glühen erhitzt, so verbrennt es ebenfalls zu Zinkoxyd, welches von dem schmelzenden Metalle abgenommen werden kann. Um die Verbrennung des Zinks in der Vorlesung zu demonstriren, bringt F. Gramp[3]) einen Büschel locker zusammengepresster Zinkdrehspähne mit einer Zange in die Leuchtgasflamme. Die Spähne entzünden sich fast augenblicklich und brennen unter Bildung einer grossen, mattgrünen Flamme und einer dicken, weissen Rauchsäule rasch ab. Auch durch Aufhäufen der Zinkdrehspähne auf einem Eisenbleche und Entzünden derselben mit der Gasflamme lässt sich dieses Experiment ausführen. In der Glühhitze, nach Cooke sehr langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt das Metall das Wasser. Von dem Verhalten des Zinks in der Luft ist unten die Rede.

Das Zink löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, indem es Wasserstoff deplacirt. Hierbei ist bemerkenswerth, dass das vollkommen reine Zink von diesen Säuren in Glasgefässen nur sehr schwierig angegriffen wird. Nach Jacquelain bedurften 6 g reines Zink 24 Stunden, um von Schwefelsäure gelöst zu werden. Von grossem Einflusse ist hierbei indess der Molecularzustand des Metalls. Bei eben ausreichender Hitze geschmolzen wirkt es nach Bolley (a. o. a. O.) weit langsamer auf die Säuren, als wenn es bei Rothglühhitze geschmolzen wurde, und in beiden Fällen wird es nach rascher Abkühlung schneller von den Säuren gelöst. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Rammelsberg. Von 100 Thln. Zink wurden durch verdünnte Schwefelsäure in gleicher Zeit gelöst:

	Langsam abgekühlt		Rasch abgekühlt	
	Bolley	Rammelsberg	Bolley	Rammelsberg
Bei Schmelzhitze ausgegossen	42·5	74·1	13·0	0·9
„ Glühhitze ausgegossen	100·0	69·4	85·5	9·5

Das Vorhandensein von elektronegativen Metallen in dem käuflichen Zinke, so namentlich von Blei, befördert die Wirkung des Zinks auf die Säuren, deshalb löst sich das Zink auch weit leichter in Säuren in Metallgefässen als in Glasgefässen und sehr rasch in Berührung mit metallischem

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1016. — [2]) Vergl. Compt. rend. 90, 727. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 1684.

Platin (1. Abth., S. 99). Die Wirkung der elektronegativen Metalle zeigt sich sehr deutlich bei Anstellung der Arsenprobe von Marsh. Hat man das reine Zink in dem Gasentwickelungsapparate mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so findet oft kaum eine Wechselwirkung statt; ein einziger Tropfen arsenhaltiger Flüssigkeit ruft aber oft sogleich eine so stürmische Gasentwickelung hervor, dass man dadurch zu grosser Vorsicht ermahnt wird.

Das Zink fällt die meisten anderen Erzmetalle aus ihren Auflösungen, so namentlich Kupfer, Blei, Cadmium, Arsen, und dies ist die Ursache, dass bei der Darstellung von Zinklösungen aus unreinem Zink, die genannten Metalle nicht mit in Auflösung kommen können, sobald Zink im Ueberschusse vorhanden ist.

Wässerige Alkalien greifen, unter Entwickelung von Wasserstoff, das Zink an, besonders wenn es mit Eisen oder Platin zur galvanischen Kette verbunden ist (Runge). In einem eisernen Kessel wird es deshalb sehr leicht von Alkalilauge gelöst (vergl. 1. Abth., S. 103).

Das Zink gehört jetzt zu den Metallen, welche die mannigfachste und ausgedehnteste Verwendung erleiden. Wegen seiner Leichtschmelzbarkeit, Giessbarkeit und Billigkeit ist es ein sehr gebräuchliches Material für Gussgegenstände (Ornamente, Statuen u. s. w.), welche einen Anstrich erhalten, oder aber verkupfert oder verbronzt werden sollen. Zinkblech wird vielfach verarbeitet; es ersetzt häufig das leicht vergängliche Weissblech oder theure Kupferblech, so bei Dachrinnen, Eimern und anderen Gefässen, dient zu Bedachungen, Schildern, Etiquetten, zu elegant durchbrochenen Fenstervorsätzen. In England werden auch leichte Baulichkeiten, z. B. Veranden für Anhaltestellen der Eisenbahnen, aus wellenförmigem Zinkblech hergestellt, und zwar nicht allein das Dach, sondern auch die Wände. Selbstverständlich erhalten die Gegenstände aus Zinkblech in geeigneten Fällen einen Anstrich.

Für die Verwendung des Zinks zu Zwecken, wo das Metall dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt ist, kommt sehr zu Statten, dass sich auf demselben sehr bald ein Ueberzug von basisch kohlensaurem Zink bildet ($3ZnO, CO_2 + 2H_2O$ nach Bonsdorff, $5ZnO, 4CO_2 + 8H_2O$ nach Pettenkofer), der sehr fest aufliegt, vom Regenwasser nur spärlich gelöst und abgespült wird und schützend auf das darunter befindliche Metall wirkt. Pettenkofer[1]) fand, dass auf Zinkblech, welches 27 Jahre zur Bedachung gedient hatte, nur eine etwa $^5/_{1000}$ Linie (0·01 mm) starke Schicht oxydirt worden war.

In Berührung mit Eisen schützt das Zink das Eisen vor der Oxydation (galvanisirtes Eisen). Daher kommt es aber auch, dass Zinkblech, welches bei Bedachungen mit eisernen Nägeln auf Holz genagelt ist, durch die Säure des Holzes äusserst rasch, um die Nägel herum, zerfressen wird. Es müssen Zinknägel angewandt werden, oder gut verzinkte Nägel.

Löst man 2 Thle. krystallisirtes salpetersaures Kupfer und 3 Thle. krystallisirtes Kupferchlorid in 64 Thln. Wasser und 8 Thln. Salzsäure von 1·1 specifischem Gewicht, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher sich völlig blankes, nämlich mit verdünnter Salzsäure und Sand gescheuertes Zinkblech, beim Eintauchen tief sammetschwarz färbt. Das einen Augen-

[1]) Dingl. pol. J. 145, 296.

blick eingetauchte Blech muss sogleich mit vielem Wasser abgewaschen werden; nach dem Trocknen haftet dann der schwarze Ueberzug sehr fest. Die Flüssigkeit dient auch als Tinte, um auf Zinkblech zu schreiben. Aetzt man das so beschriebene Blech mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure von 1·2 specifischem Gewicht und 8 Thle. Wasser), so werden die Schriftzüge erhaben. Auf diese Weise lassen sich Platten zum Abdruck darstellen [1]).

Das Zink geht in viele und höchst wichtige Legirungen ein, z. B. in Messing, Bronze, Argentan und dient zur Fabrikation verschiedener wichtiger Präparate (Zinkweiss).

In den Laboratorien wird das Zink vorzüglich zur Entwickelung von Wasserstoffgas benutzt. Da das Metall nicht so spröde ist, dass es leicht gepulvert werden kann, und da es sich wegen seiner eigenthümlichen Zähigkeit nicht gut feilen lässt, indem es die Feilen verschmiert, so zertheilt man es für diesen Zweck, wenn nicht Blechabfälle zu Gebote stehen, durch die Operation des Granulirens (Körnens). Man giesst es nämlich geschmolzen, in einem dünnen Strahle, in einen Eimer, welcher kaltes Wasser enthält, das durch Umrühren mit einem Reisigbesen tüchtig bewegt wird. Soll das Zink gepulvert werden, so giesst man es in einen eisernen, erhitzten Mörser. Kurz nach dem Erstarren (S. 767) wird es dann so spröde, dass es sich durch kräftiges Stossen mit dem Pistill pulvern lässt. Das Pulver wird abgesiebt und die grösseren Stücke werden nochmals in derselben Weise behandelt. Der bei der Darstellung des Zinks (S. 816) gewonnene Zinkstaub ist fein vertheiltes, mit basischem Zinkhydroxyd gemischtes Zink; er findet als kräftig reducirendes Mittel in chemischen Laboratorien und auch in der Technik (Reduction von Indigoblau, Nitrobenzol u. s. w., auch als graue Anstrichfarbe) Verwendung. Um denselben, wie es zu manchen Zwecken nöthig ist, frei von Oxyden zu erhalten, behandelt man ihn mit sehr verdünnter Salzsäure; der Rückstand wird dann zuerst mit Wasser, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Früher wurden auch nicht unbedeutende Mengen von Zink zur Entwickelung von Wasserstoffgas in den Döbereiner'schen Zündmaschinen verbraucht, jetzt sind diese Zündmaschinen durch die Reibzündhölzchen völlig verdrängt.

Je weniger Rückstand das Zink beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure hinterlässt, und je langsamer es von der Säure gelöst wird, desto reiner ist es im Allgemeinen. In dem schwarzen Rückstande finden sich, neben Kohle, die weniger positiven Metalle, wenn bei dem Auflösen Zink im Ueberschusse war; er eignet sich deshalb sehr gut zur Prüfung auf diese Metalle (s. oben). Für die Benutzung zur Darstellung von reinem Wasserstoffgas, namentlich zu der Arsenprobe von Marsh, muss das Zink völlig frei sein von Arsen; es muss nämlich das damit entwickelte Wasserstoffgas, wenn es $1/2$ Stunde lang durch eine glühende Glasröhre geleitet wird, keinen Anflug von Arsen geben. Die weitere Prüfung des Metalls fällt ziemlich mit der Prüfung des Oxyds zusammen (s. dieses).

Das Spectrum des Zinks enthält Linien in Orange, Gelb, Grün und Blau. Dieselben beginnen bei 6362·5 und endigen bei 4679·5 (Thalén [2]). In der Bunsenflamme geben die Zinkverbindungen nur ein blasses, unbrauch-

---

[1]) Böttger, J. pr. Chem. **73**, 496. — [2]) Ann. chim. phys. [5] **18**, 239.

bares Spectrum, bestehend aus drei blauen Linien, dagegen als Lösung in den Funken drei gänzende blaue, eine rothe und eine schwache im Grün.

Das Atomgewicht des Zinks ist nach älteren Versuchen von Gay-Lussac 65·56, von Berzelius 65·58, von Jacquelain 66·24. A. Erdmann[1]) fand dasselbe durch Ueberführen von gewogenen Mengen reinen Metalls in Oxyd, indem er das Metall in Salpetersäure löste, eindampfte und den Rückstand bis zum Glühen erhitzte, im Maximum zu 65·1, im Minimum zu 65·0 (O = 16).

Zink und Wasserstoff.

Eine gasförmige Verbindung der beiden Elemente will Vauquelin beim Glühen von 4 Thln. gerösteter Blende mit 1 Thl. Kohlenpulver erhalten haben. Er beschreibt sie als farbloses leichtes Gas von widerlichem Geruch, das an der Luft entzündet, mit bläulich und gelblich weisser Flamme verbrennt, indem weisse Nebel von Zinkoxyd entstehen. Auch einige neuere Beobachtungen sprechen für die Existenz einer solchen Verbindung. Nach Leeds[2]) ist in dem aus Zink und reiner, verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffe stets eine Spur Zinkwasserstoff enthalten.

Die Existenz einer festen Verbindung von Zink und Wasserstoff ist zweifelhaft[3]).

Zink und Sauerstoff.

Nur ein einziges Oxyd des Zinks ist gehörig gekannt, das basische Oxyd, ZnO. Ein Superoxyd soll nach Thénard[4]) durch Behandeln des Oxydhydrats mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen.

Zinkoxyd.

Formel: ZnO. — Moleculargewicht = 81. — In 100: Zn = 80·26, O = 19·74.

Das Zinkoxyd findet sich in der Natur als Zinkit, oder Rothzinkerz gemischt mit Manganoxydoxydul (88 Thle. ZnO mit 12 Thln. Mn_3O_4). Auf künstlichem Wege kann es entweder durch Verbrennen des Zinks oder durch Erhitzen des kohlensauren Zinks dargestellt werden.

Zur Darstellung des Oxyds durch Verbrennen des Zinks legt man einen hessischen Schmelztiegel schräg in einen Windofen, erhitzt ihn, bedeckt, bis zum Glühen, gibt dann reines Zink in denselben und steigert

[1]) Berzel. Jahresber. 24, 131. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1456. — [3]) Ruhland, Schw. J. 15, 418; Cameron, Jahresber. f. Chem. 1860, 181. — [4]) Ann. chim. phys. 9, 55.

hierauf die Temperatur so weit, dass nach dem Abziehen der auf dem schmelzenden Zinke entstandenen grauen Haut das Zink mit stark leuchtender Flamme zu weissem Zinkoxyd verbrennt, welches man, in dem Maasse als es sich bildet, zur Seite schiebt, auch wohl mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel nimmt, um dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft immer neue Flächen des Zinks darzubieten. Dem so erhaltenen Zinkoxyde, welches lockere, leichte, weisse Massen darstellt, sind immer mehr oder weniger Theilchen von metallischem Zinke beigemengt, von denen es durch vorsichtiges Abschlämmen und nochmaliges Glühen getrennt wird. Auf angegebene Weise bereitetes Zinkoxyd ist unter dem Namen *Zincum oxydatum album via sicca paratum* oder *Flores Zinci* officinell. Dass man zur Darstellung dieses Zinkoxyds, wenn dasselbe rein sein soll, nicht das gewöhnliche käufliche Zink anwenden darf, sondern dass man gereinigtes Metall benutzen muss, ergibt sich aus dem oben Mitgetheilten hinlänglich.

Bei der Darstellung des käuflichen Zinks aus den Zinkerzen und bei dem Schmelzen des Messings verbrennt das theilweise verdampfende Zink zu Zinkoxyd, welches sich als weisse oder graue Masse an den Wänden der Oefen u. s. w. anlegt. Das so entstandene weisse Zinkoxyd wurde früher und wird auch wohl noch jetzt in den Officinen unter dem Namen *Nihil album*, das graue unter dem Namen *Tutia* oder *Tutia alexandrina* aufbewahrt, indess kommen jetzt sehr gewöhnlich für diese beiden Präparate Kunstproducte vor, welche keine Spur von Zinkoxyd enthalten, z. B. Gyps und andere erdige Substanzen.

Das bei dem Ausschmelzen zinkhaltiger Erze, z. B. zinkhaltiger Eisenerze, an der Gicht des Ofens durch Oxydation aus dem Zinkdampfe entstandene Zinkoxyd, welches eine gesinterte Masse darstellt, die bisweilen losgebrochen werden muss, führt den Namen Ofenbruch, und wird zur Darstellung von Zink benutzt (S. 808). Bisweilen erhält man sehr wohl ausgebildete Krystalle von reinem Zinkoxyde aus Oefen, in denen zinkhaltige Erze geschmolzen worden waren. Das bei der Darstellung des Zinks (S. 816) erhaltene Gemisch von Zinkoxyd und fein vertheiltem metallischem Zink, der Zinkstaub oder das Zinkgrau, ist schon S. 770 besprochen worden.

In neuerer Zeit werden höchst bedeutende Mengen von Zinkoxyd auf den Zinkhütten durch Verbrennung des Zinks dargestellt, und als Zinkweiss, zur Verwendung als weisse Farbsubstanz an der Stelle von Bleiweiss, in den Handel gebracht. Auch direct aus den Erzen lässt sich das Zinkoxyd darstellen. Zu diesem Zwecke wird das geröstete Erz (also unreines Zinkoxyd) auf dem Roste eines Ofens, der zuerst mit Brennmaterial, Kohle oder Cokes, beschickt ist, zum Glühen gebracht und dann unter dem Rost, der durch Thüren von der Atmosphäre hermetisch abgeschlossen ist, ein Luftstrom eingeführt. Wenn das Zink anfängt zu verdampfen, leitet man die entweichenden Dämpfe, die bis jetzt einem Kamine zugeführt wurden, nach Condensationskammern, vorher aber noch durch ein Canalsystem, in welchem sie sehr stark unter Luftzutritt erhitzt werden, wodurch Kohletheilchen etc. vollständig verbrennen. Diese sogenannte amerikanische Methode wird namentlich zu Ougrée bei Lüttich angewandt. Das Zinkoxyd dient ebenso wie das Permanentweiss (*blanc fixe*) als Ersatzmittel für Bleiweiss. Der Gebrauch von Permanent-

weiss (künstlich bereitetem schwefelsaurem Baryum) verdrängt dasselbe indess mehr und mehr. Beide haben den Vorzug, dass ihre Bereitung nicht nachtheilig ist für die Gesundheit der Arbeiter und dass der damit bereitete Anstrich nicht durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

Die Darstellung des Zinkoxyds aus dem kohlensauren Zink, welches, wie die ähnlichen Salze des Kobaltoxyduls, der Magnesia u. s. w. eine Verbindung von kohlensaurem Zink mit Zinkoxydhydrat ist, ist eine höchst einfache Operation, die sich auf ein hinreichend starkes Erhitzen dieser Verbindung beschränkt, wobei Kohlensäure und Wasser entweichen. Da das kohlensaure Zink gewöhnlich für die Darstellung des Zinkoxyds bereitet wird, und da man hierzu einer Zinksalzauflösung bedarf, welche von den fremden Metallen, die das Zink begleiten, vollkommen frei sein muss, so soll die Darstellung einer solchen, um Hinweisungen zu vermeiden, hier mitgetheilt werden. Zuvor mag nochmals gesagt sein, dass Blei, Kupfer, Arsen, Cadmium, Eisen und Mangan die Metalle sind, welche in dem käuflichen Zinke häufig vorkommen, und dass einige Chemiker auch Kobalt und Nickel gefunden haben wollen.

In mit 3 Thln. Wasser verdünnte englische Schwefelsäure trägt man nach und nach granulirtes Zink oder Abfälle von Zinkblech so lange ein, bis auch bei gelinder Erwärmung keine Reaction mehr stattfindet, wobei man darauf sieht, dass stets oder wenigstens zuletzt Zink im Ueberschusse vorhanden ist. Das überschüssig vorhandene Zink verhindert, dass die Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen ihrer Salze gefällt werden, so namentlich Blei, Kupfer, Arsen (so weit dies nicht als Arsenwasserstoff weggeht) und Cadmium, in Auflösung kommen, oder es bewirkt, dass diese Metalle, wenn sie in Auflösung gekommen sein sollten, vollständig wieder abgeschieden werden (S. 769). Die durch Filtration von dem Rückstande getrennte Auflösung kann daher neben schwefelsaurem Zink nur noch Schwefelsäuresalze von Eisenoxydul und Manganoxydul enthalten, und es ist, wenn die Auflösung sorgfältig bereitet wurde, eine Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas nicht erforderlich, wohl aber rathsam.

Um nun das Eisen und Mangan aus der Auflösung zu entfernen, müssen das vorhandene Eisenoxydul und Manganoxydul zuerst in Eisenoxyd und Manganoxyd übergeführt werden, was leicht dadurch geschieht, dass man Chlorwasser zu der Lösung gibt oder Chlorgas durchleitet, bis sie nach Chlor riecht, oder dass man die Lösung, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, mit Chlornatronlösung versetzt, bis der Geruch freies Chlor erkennen lässt. Die Abscheidung des in der Lösung enthaltenen Eisenoxyds und Manganoxyds wird nunmehr durch eine sogenannte fractionirte Fällung bewerkstelligt. Gibt man nämlich zu der Flüssigkeit nach und nach eine Lösung von kohlensaurem Natrium, so werden das Eisenoxyd und Manganoxyd vor dem Zinkoxyde abgeschieden, und wenn man daher die Lösung des kohlensauren Natriums in solcher Menge anwendet, dass auch etwas kohlensaures Zink mit niederfällt, dass also der Niederschlag hellbräunlich erscheint, so ist man sicher, dass keine Spur von Eisenoxyd und Manganoxyd darin zurückbleibt, besonders wenn man die Lösung einige Zeit mit dem Niederschlage durchrührt und damit mässig erwärmt. Das Niederfallen des Eisenoxyds und Manganoxyds vor dem Zinkoxyde gründet sich, wie wohl kaum bemerkt zu werden brauchte, auf die Eigen-

schaft der nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzten Oxyde, durch die Oxyde der Magnesiagruppe RO aus ihren Auflösungen gefällt zu werden und es lässt sich daher natürlich auch die Abscheidung des Eisenoxyds und Manganoxyds durch direct zu der Lösung gesetztes Zinkoxyd oder kohlensaures Zink bewerkstelligen, was in einigen Fällen zweckmässig sein kann. Wären auch Kobalt und Nickel in dem benutzten Zinke enthalten, so würden das in der Lösung enthaltene Kobaltoxydul und Nickeloxydul durch Chlor, wie das Manganoxydul und Eisenoxydul, höher oxydirt und als Oxyde mit dem Eisenoxyde u. s. w. durch kohlensaures Natrium vor dem Zinkoxyde gefällt werden.

Von der eben beschriebenen Methode der Abscheidung des Eisenoxyds wenig abweichend ist die von Wackenroder[1]) empfohlene Methode, nach welcher man zu der eisenhaltigen Zinkauflösung eine Auflösung von kohlensaurem Natrium bis zur Entstehung eines ziemlich starken Niederschlages giesst, und dann durch dieselbe so lange Chlorgas hindurchleitet, bis fast alles kohlensaure Zink wieder aufgelöst ist, das heisst, bis der Niederschlag eine braune, oder von zurückgebliebenem kohlensaurem Zink hellbraune Farbe angenommen hat.

Nach der Entfernung des Eisenoxyds aus der Lösung des schwefelsauren Zinks kann nun durch kohlensaures Natrium aus derselben reines kohlensaures Zink gefällt werden. Nach Mohr[2]) operirt man hierbei am besten auf folgende Weise. Man bringt eine klare filtrirte Lösung des kohlensauren Natriums (1 Salz, 6 Wasser) in einer Porzellanschale zum Sieden und tröpfelt unter beständigem Umrühren die filtrirte Zinksalzlösung hinzu, so langsam, dass die Flüssigkeit nicht bedeutend unter die Siedhitze kommt und dass der Niederschlag die lockere Gestalt niemals dauernd annimmt. Sollte dies doch geschehen, so hört man mit dem Zugiessen auf und lässt einige Minuten aufsieden. So wird mit dem Eintröpfeln fortgefahren, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach alkalische Reaction zeigt, ein Beweis, dass der grösste Theil des kohlensauren Natriums zersetzt ist; eine vollständige Zersetzung darf nicht stattfinden, es ist unerlässlich, dass kohlensaures Natrium im Ueberschusse bleibe.

Nach beendeter Fällung lässt man den Niederschlag sich absetzen, decantirt die Flüssigkeit, giesst destillirtes Wasser hinzu und kocht noch einmal auf. Dann bringt man den Brei auf ein flaches, grosses Filter, lässt ablaufen und beginnt das Aussüssen, wobei man zweckmässig den Niederschlag mit Fliesspapier bedeckt. Nach gehörigem Aussüssen wird der Niederschlag getrocknet; er besteht dann aus 5 Mol. Zinkoxyd, 2 Mol. Kohlensäure und 3 Mol. Wasser.

Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass man den Niederschlag von kohlensaurem Zink, anstatt aus der auf beschriebene Weise bereiteten Lösung von schwefelsaurem Zink, auch mit Hülfe einer Lösung von reinem krystallisirtem schwefelsaurem Zink darstellen kann, und da sich hier das Verhältniss des kohlensauren Natriums zum Zinksalze dem Gewichte nach angeben lässt, so wird der Ungeübte auf diese Weise noch sicherer arbeiten können. Es zersetzen sich genau vollständig gleiche Gewichtstheile krystallisirtes kohlensaures Natrium und krystallisirtes schwefelsaures Zink;

---

[1]) Brandes, Archiv d. Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland 22, 40. — [2]) Archiv d. Pharm. [2] 65, 136.

da nun das Natriumsalz im Ueberschusse bleiben muss, so nimmt man davon etwas mehr.

Das Verfahren, die Zinksalzlösung zu der Natriumsalzlösung zu geben, ist zuerst von Schindler empfohlen worden und hat den entschiedensten Vorzug vor dem älteren Verfahren, die Natriumsalzlösung zu der Zinksalzlösung zu giessen. Im letzteren Falle scheiden sich nämlich zuerst unlösliche, basische Schwefelsäuresalze des Zinks aus, welche nicht leicht durch einen ferneren Zusatz von Natronsalz zersetzt werden, während im ersteren Falle die Bildung von basischen Salzen ganz unmöglich ist. Die heisse Fällung ist der kalten deshalb vorzuziehen, weil bei letzterer der Niederschlag äusserst voluminös wird und dann schwierig auszusüssen ist.

Um nun das erhaltene kohlensaure Zink in reines Zinkoxyd zu verwandeln, wird dasselbe meistens, nach vollständigem Trocknen, in einen reinen hessischen Tiegel gegeben und darin, zugedeckt, zwischen Kohlen so lange mässig erhitzt, bis eine aus der Mitte des Tiegels genommene Probe, in eine Säure gebracht, nicht mehr aufbraust. Mohr hat indess gefunden, dass dies Erhitzen zweckmässiger in einem Glaskolben ausgeführt wird, den man, auf einem Triangel oder auf einem Drahtnetze, über ein mässiges Kohlenfeuer stellt. Das kohlensaure Zink wird dazu zerrieben und durch ein Sieb geschlagen, wonach es dann im Kolben äusserst beweglich, wie eine Flüssigkeit erscheint, und bei häufigem Umschwenken des Kolbens die Kohlensäure und das Wasser sehr leicht verliert. Schliesslich empfiehlt Mohr, das fertige Präparat nochmals mit Wasser abzureiben und auszusüssen, um Spuren von anhängendem Schwefelsäuresalze zu beseitigen (Commentar).

Anstatt der Schwefelsäure kann auch Salzsäure zur Darstellung der Zinklösung genommen werden, und Wackenroder gibt selbst dem mit Salzsäure bereiteten Präparate den Vorzug.

Brunner empfiehlt, zur Bereitung reinen Zinkoxyds, ein Gemenge von 2 Thln. schwefelsaurem Zink und 1 Thl. calcinirter Soda zu glühen und die Masse mit Wasser auszulaugen.

Das Zinkoxyd ist ein weisses oder sehr schwach gelbliches Pulver. Es ist höchst feuerbeständig und beim Erhitzen citronengelb, erhält aber beim Erkalten die weisse Farbe wieder. Es leuchtet nach dem Glühen einige Zeit lang im Dunkeln. Vor dem Löthrohre geglüht, leuchtet es mit blendendem Lichte. Von Wasser wird es nicht oder doch nur in Spuren aufgelöst. Im krystallisirten Zustande wird das Zinkoxyd durch Glühen von Chlorzink im Wasserdampfstrome [1]), oder von Zinkoxyd im langsamen Wasserstoffstrome [2]) erhalten. Sidot [3]) erhielt es in hexagonalen Prismen beim Weissglühen des geglühten Oxyds im Sauerstoffstrome, G. Brügelmann [4]) durch Glühen des salpetersauren Zinks in schön glänzenden, hemimorphen Pyramiden, die ebenfalls hexagonal waren. Der Zinkit bildet individualisirte hexagonale Massen. Das specifische Gewicht des krystallisirten Zinkoxyds ist nach Boullay 5·60, nach Karsten 5·7344, nach Brooks 5·66, das von sehr reinem Zinkit 5·684.

---

[1]) Daubrée, Compt. rend. 39, 153. — [2]) Regnault, Ann. chim. phys. 62, 350; Deville, das. [3] 43, 477. — [3]) Compt. rend. 69, 202. — [4]) Ann. Phys. [2] 4, 283.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat.

Formel: $Zn(OH)_2$. — Moleculargewicht = 99. — In 100: ZnO = 81·82, H_2O = 18·18.

Zinkoxyd ist leicht in Säuren löslich, indem Salze des Zinkoxyds entstehen. Wird eine solche Lösung mit einer nicht ganz genügenden Menge Kali versetzt, so entsteht ein weisser, lockerer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen aus reinem Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, besteht. Dasselbe ist ausser in Säuren auch in Kali, Ammoniak und kohlensaurem Ammonium leicht löslich. Durch ein Zinkkupferelement erhält man es aus einer solchen Lösung in wasserhellen, glasglänzenden, rhombischen Säulen (Ficklès[1]), Cornu[2]), ebenso wenn man Zink in Berührung mit Eisen oder Kupfer mit wässerigem Ammoniak übergiesst. Das specifische Gewicht derselben war 2·677. Aus einer gesättigten Lösung von Zinkhydroxyd in Natronlauge erhielt Bödeker[3]) anscheinend reguläre, stark glänzende Octaëder von $Zn(OH_2)$, als die Lösung in einem verschlossenen Gefässe wochenlang stehen gelassen wurde.

Die Zinksalze sind farblos, wenn die Säure derselben farblos ist. Sie besitzen einen herben metallischen Geschmack. Die Auflösungen derselben verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kali und Natron fällen weisses Zinkoxydhydrat, das sich im Uebermaasse des Fällungsmittels leicht auflöst (Unterschied von Cadmium). Beim Kochen der verdünnten Lösung wird das Zinkoxyd abgeschieden.

Ammoniak fällt ebenfalls weisses Hydrat, im Uebermaasse löslich, aus der verdünnten Lösung durch Kochen abscheidbar. Setzt man nur so viel Ammoniak hinzu, dass der Niederschlag sich gerade wieder löst, so entsteht durch viel Wasser ein gelatinöser Niederschlag (Davies[4]).

Kohlensaures Kalium oder Natrium erzeugen einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zink.

Kohlensaures Ammonium verhält sich ebenso, löst aber, im Uebermaasse zugesetzt, den Niederschlag leicht auf (Unterschied von Cadmiumoxyd).

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen des schwefelsauren Zinks oder Chlorzinks kein Schwefelzink; in neutralen Lösungen dieser Salze entsteht ein weisser Niederschlag von Schwefelzink, jedoch erfolgt nicht vollständige Abscheidung des Zinks. Aus einer Auflösung von essigsaurem Zink fällt Schwefelwasserstoff das Zink vollständig als Schwefelzink, auch wenn dieselbe freie Essigsäure in beträchtlicher Menge enthält (Scheidung des Zinks vom Nickel und Mangan).

Schwefelammonium erzeugt in den Auflösungen aller Zinksalze einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, der in Essigsäure und Kalilauge unlöslich ist.

Blutlaugensalz fällt die Lösungen weiss.

Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt und dann mit Kobaltnitrat befeuchtet und geglüht, geben alle Zinkverbindungen eine schön grüne Masse (Rinmann's Grün, S. 787). Für sich in der inneren Löth-

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 22, 31. — [2]) Bull. soc. chim. 5, 64. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 94, 358; auch J. pr. Chem. 66, 126. — [4]) Chem. News 30, 163.

rohrflamme auf Holzkohle geglüht, geben sie einen Beschlag von Oxyd, der in der Hitze gelb und beim Erkalten weiss erscheint.

Die Prüfung des officinellen Zinkoxyds ergibt sich im Allgemeinen aus dem Mitgetheilten. Es muss ein lockeres, weisses oder gelbliches Pulver darstellen, welches, in Wasser gerührt, diesem keine stark alkalische Reaction ertheilt, und aus welchem Wasser überhaupt nichts aufnimmt (das vom Zinkoxyde abfiltrirte Wasser ist mit Barytsalz- und Silbersalz-Lösung auf Schwefelsäuresalze und Chloride zu prüfen [schwefelsaures Natrium, Chlornatrium, von unvollständigem Auswaschen]). — Es muss sich in Salpetersäure und Salzsäure vollständig, und zwar ohne Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxydgas auflösen (kohlensaures Zink, metallisches Zink). — Die Auflösung des mit Wasser behandelten Oxyds in Salpetersäure darf durch Chlorbaryumlösung und Silberlösung nicht oder doch nur wenig getrübt werden (basisch schwefelsaures Zink, basisches Chlorzink). — In der mit Salzsäure bereiteten Lösung darf Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringen (Kupferoxyd, Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w.). — Schwefelsäure in beträchtlicher Menge zu derselben gesetzt, darf keine weisse Trübung erzeugen (Bleioxyd). — Blutlaugensalz in hinreichender Menge zugegeben, muss einen rein weissen, nicht bläulichen Niederschlag hervorbringen, Rhodankalium darf die Lösung nicht roth färben (Eisenoxyd), und Schwefelammonium muss einen weissen, nicht schmutzigen oder dunklen Niederschlag erzeugen. — Nach dem Ausfällen des Zinks durch Schwefelammonium aus der Auflösung darf oxalsaures Ammonium in der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Salzsäure angesäuert, zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und mit Ammoniak wieder übersättigt ist, keinen Niederschlag hervorbringen (Kalk), und ebenso wenig darf, nachdem der durch oxalsaures Ammonium etwa entstandene Niederschlag entfernt ist, in der Flüssigkeit durch phosphorsaures Natrium ein Niederschlag hervorgebracht werden (Magnesia).

Man hat viele Versuche angestellt, um zu ermitteln, von welchem Körper die gelbliche Färbung herrührt, die das Zinkoxyd häufig, aber nicht immer zeigt. Als Resultat hat sich ergeben, dass weder Eisenoxyd, noch Cadmiumoxyd, noch Manganoxyd immer die Ursache dieser Färbung sind, dass dieselbe also von einer noch unbekannten Ursache herrührt. Wahrscheinlich ist eine gelbliche Farbe dem bei hoher Temperatur ausgeglühten Zinkoxyde eigenthümlich.

Salze des Zinks.

Chlorzink, Zinkchlorid, Zinkchlorür. — Formel: $ZnCl_2$. — Moleculargewicht = 136. — In 100: Zn = 47·8, Cl = 52·2.

Das Chlorzink ist schmelzbar und in der Rothglühhitze flüchtig, so dass es sublimirt und destillirt werden kann. Man erhält es durch Erhitzen von Zinkspänen in trockenem Chlorgase, wobei die Vereinigung unter Funkensprühen erfolgt. Ferner: durch Erhitzen von 2 Thln. Quecksilberchlorid mit 1 Thl. gefeiltem Zink in einer Retorte; — durch Destillation des ausgetrockneten wasserhaltigen Chlorzinks (s. unten); — durch Destillation eines Gemenges aus gleichen Theilen schwefelsaurem

Zink und Chlorcalcium und eines Gemenges aus 1 Thl. Zinkoxyd und 2 Thln. Salmiak, wobei die Vorlage gewechselt werden muss.

Das Chlorzink erstarrt in der Vorlage zu einer weisslich durchscheinenden Masse vom specifischen Gewichte 2·753 (Bödeker), welche früher Zinkbutter (*Butyrum Zinci*) genannt wurde. Das specifische Gewicht im Dampfzustande ist nach V. Meyer und C. Meyer[1]) bei einer Temperatur von 890 bis 907° = 4·57, entsprechend der Moleculargrösse $ZnCl_2$ (ber. 4·7). Aus der Luft zieht es äusserst begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Auch in Alkohol ist es sehr leicht löslich und man erhält aus der gesättigten Auflösung kleine Krystalle, welche eine Verbindung von gleichen Molecülen Chlorzink und Alkohol sind (Graham[2]).

Eine Lösung von Chlorzink bereitet man durch Auflösen von Zink in Salzsäure. Um sie aus käuflichem Zink rein zu erhalten, muss man so verfahren, wie es bei Zinkoxyd für die Darstellung einer reinen Zinksalzlösung gelehrt ist (Seite 773). Die Lösung wird beim Eindampfen syrupdick und entlässt die letzten Antheile Wasser nur in hoher Temperatur; der Rückstand schmilzt schliesslich zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt und aus welcher in Rothglühhitze Zinkchlorid abdestillirt (siehe oben). Sowohl der beim Eindampfen der Lösung erhaltene trockene Rückstand, als auch schon die bei höherer Temperatur concentrirte Lösung enthalten stets basisches Chlorid. Wird nämlich die Lösung von Chlorzink über eine gewisse Concentration hinaus, also in höherer Temperatur verdampft, so findet Zersetzung von Wasser statt, es entstehen Salzsäure und Zinkoxyd, von denen die erstere entweicht, das letztere an das Chlorid tritt. Ein solche, basisches Chlorid enthaltende Lösung entsteht auch, wenn man Zinkoxyd in heisser Salzsäure löst und das Oxyd im Ueberschusse anwendet. Man erkennt das Vorhandensein von basischem Chlorid in einer Chlorzinklösung an der Trübung, welche sich beim Verdünnen derselben mit Wasser einstellt (siehe unten basische Chloride). Aus einer zur Syrupsdicke verdampften und mit etwas concentrirter Salzsäure erhitzten Lösung sollen, nach Schindler[3]), octaëdrische Krystalle von $ZnCl_2 + H_2O$ erhalten werden. Das specifische Gewicht der Chlorzinklösungen ist nach Kremers[4]) bei 19·5° und einem Gehalt von

13·8 Proc. . . .	1·1275	37·5 Proc. . . .	1·3869
25·8 „ . . .	1·2466	49·2 „ . . .	1·5551

Eine concentrirte, eingedampfte Lösung von Chlorzink wird als Bad benutzt, um Substanzen auf einer bestimmten hohen Temperatur zu erhalten (Chlorzinkbad). — Das durch Eindampfen der Lösung zur Trockne dargestellte Präparat dient, gemengt mit Gyps, Gummi u. s. w., zur Bereitung von Aetzpasten. Schon die concentrirte Lösung des Chlorzinks wirkt höchst ätzend, sie zerfrisst Papier, kann deshalb nicht durch Papier filtrirt werden. Verdünnte Chlorzinklösungen werden als desinficirendes Mittel sehr ausgedehnt zu Verbandzwecken bei Operationen oder Verwundungen benutzt.

Die rohe Lösung von Chlorzink, wie man sie durch Auflösen von Zink in roher Salzsäure erhält, wird jetzt häufig zum Imprägniren der Eisen-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1197. — [2]) Schweigg. J. **55**, 180; auch Pogg. Ann. **15**, 150. — [3]) Mag. Pharm. **36**, 45. — [4]) Pogg. Ann. **105**, 360.

bahnschwellen benutzt, um diese vor der Zerstörung durch Feuchtigkeit und Organismen zu schützen. Die Schwellen kommen auf kleinen Wagen in grosse, liegende, eiserne Cylinder; diese werden dann, mittelst einer kräftigen, durch eine Dampfmaschine betriebenen Luftpumpe luftleer gepumpt, um die Luft aus den Poren des Holzes zu entfernen; hierauf lässt man die Chlorzinklösung in die Cylinder treten und befördert das Eindringen derselben durch Anwendung eines Druckes von 6 bis 8 Atmosphären.

Sorel[1]) hat vorgeschlagen, eine Chlorzinklösung, in welcher ein weinsaures Alkali aufgelöst ist, in der Malerei statt des Oels anzuwenden, und empfiehlt dazu folgende Mischung: 30 Thle. Chlorzinklösung von 50° Baumé, 1 Thl. Weinstein, 1 Thl. Salzsäure, 4 Thle. Kartoffelstärke und 64 Thle. Wasser. Den Farbsubstanzen wird Zinkoxyd zugesetzt, damit basisches Chlorid entsteht, oder man malt mit einer zinkoxydhaltigen Farbe und macht nach dem Trocknen einen Anstrich mit der Chlorzinklösung (siehe basische Chloride).

Eine Lösung von Chlorzink, welche Jodkalium und Jod enthält, ist ein werthvolles Reagens bei mikroskopischen Untersuchungen von Pflanzenobjecten. Sie ertheilt nämlich der Zellenmembran, der Cellulose, eine violette oder blaue Farbe, ohne lösend oder ändernd auf die Form zu wirken. Baumwolle z. B. wird dadurch blau-violett gefärbt, ebenso die durch Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium isolirten Holzzellen. Eine für den Zweck geeignete Lösung erhält man nach Radlkofer[2]) auf folgende Weise. Man bereitet durch Auflösen von Zink in Salzsäure und Verdampfen im Wasserbade eine syrupdicke, neutrale, beim Verdünnen nicht trübe werdende Lösung von Chlorzink, verdünnt dieselbe mit Wasser bis zum specifischen Gewicht 1·8 (auf 100 Thle. der syrupdicken Flüssigkeit sind etwa 12 Thle. Wasser erforderlich), löst in 100 Thln. derselben 6 Thle. Jodkalium und so viel Jod, bis davon ungelöst bleibt und Joddämpfe auftreten. Das Reagens hat dann die Consistenz der Schwefelsäure, ist hell gelbbraun und vollkommen klar. Das zu behandelnde Object muss angefeuchtet sein, wobei zu bemerken ist, dass zu wenig oder zu viel Wasser die Wirkung und Farbe beeinträchtigt.

Basische Zinkchloride oder Oxychloride, Verbindungen des Chlorids mit dem Oxyde, sind in ziemlicher Menge zu erhalten und vorzüglich von Schindler[3]) untersucht worden. Kocht man eine Lösung von Chlorzink mit Zinkoxyd, oder fällt man dieselbe mit einer unzureichenden Menge Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich die im Wasser schwer lösliche Verbindung $3\,ZnO, ZnCl_2 + 4\,H_2O$ ab, welche bei 100° C. 2 Mol. Wasser verliert. — Gibt man zu der Chlorzinkauflösung so viel Ammoniak, dass der entstandene Niederschlag theilweise wieder gelöst wird, oder behandelt man Chlorzinkammoniak mit Wasser, so entsteht die Verbindung $6\,ZnO, ZnCl_2 + 10\,H_2O$, ein weisses Pulver, aus welchem bei 100° C. 4 Mol. Wasser weggehen (Kane[4])). — Uebergiesst man die eingedampfte Lösung von Chlorzink, aus welcher Salzsäure abgedampft ist und welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, mit Wasser, so bleibt die Verbindung $9\,ZnO, ZnCl_2 + 3\,H_2O$ als zartes, weisses Pulver zurück,

[1]) Chem. Centralbl. f. 1858, 336; ferner Dingl. J. **148**, 122 u. 124. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 332. — [3]) Magazin d. Pharm. **36**, 45. — [4]) Ann. chim phys. **72**, 296.

indem sich Chlorzink löst (siehe oben). Dieselbe basische Verbindung resultirt nach Kane, wenn man die Chlorzinklösung mit Kalilauge bis zur anfangenden alkalischen Reaction versetzt, sie enthält dann aber 14 Mol. Wasser.

Gibt man zu Zinkoxyd so viel concentrirte Zinkchloridlösung, dass eine formbare Masse entsteht, so besitzt dieselbe die Eigenschaft, nach kurzer Zeit unter Wärmeentwickelung und Bildung basischen Zinkchlorids zu erhärten. Dieses von Sorel entdeckte Verhalten eines solchen Gemisches sowohl, als dessen blendend weisse Farbe und die bedeutende Härte, welche es nach Zusatz fein geriebenen Glaspulvers erlangen kann, machen es vorzüglich zur Benutzung als Zahnkitt geeignet. Die sogenannte Pariser Zahnkittmasse besteht daraus und man verfährt zu deren Darstellung nach Feichtinger[1]) auf folgende Weise: Man mengt einestheils sehr innig 1 Gewichtstheil höchst fein geriebenes, durch Schlämmen gewonnenes Glaspulver mit 3 Gewichtstheilen feinpulverigen, durch vorheriges Ausglühen völlig kohlensäurefreien Zinkoxyds; anderentheils bereitet man sich eine Lösung von 1 Gewichtstheil Borax in so wenig als möglich heissem Wasser und setzt diese zu 50 Gewichtstheilen einer sehr concentrirten, 1·5 bis 1·6 specifisches Gewicht besitzenden Chlorzinklösung. Bei der Anwendung mischt man das Pulver mit der nöthigen Menge Borax-Chlorzinklösung zu einem gleichförmigen Teige und verbraucht die Masse sofort, da die Erhärtung schon nach einigen Minuten geschieht. Der Borax dient dazu, letztere etwas zu verzögern. Durch Zusatz geringer Mengen Ochers kann leicht der hellere oder dunklere Ton der Zähne nachgeahmt werden. Die völlig erhärtete Substanz erreicht an Festigkeit mindestens den Marmor, weshalb man ihre Anwendung auch als plastische Masse vorgeschlagen hat[2]).

Chlorzink-Ammoniak. Löst man allmälig und unter starker Abkühlung festes Chlorzink in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und leitet, sobald die Lösung nur noch langsam erfolgt, Ammoniakgas ein, so scheidet sich bald eine reichliche Menge eines krystallinischen Niederschlages aus, der die Zusammensetzung $ZnCl_2, 5NH_3 + H_2O$ besitzt. Beim Erwärmen des verschlossenen Gefässes geht die Verbindung wieder in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in regulären Octaëdern mit treppenförmig ausgehöhlten Flächen[3]). Sie verliert an der Luft rasch Ammoniak und zerfliesst unter Wasseranziehung. Leitet man zu einer heissen, concentrirten Lösung von Chlorzink Ammoniakgas oder gibt zu derselben concentrirte Ammoniakflüssigkeit, bis der entstandene Niederschlag sich völlig wieder löst, so scheidet sich, beim Erkalten, die Verbindung $ZnCl_2, 4NH_3 + H_2O$ in glänzenden, zarten Schuppen oder Blättchen aus. Bei 150° C. entlässt diese Verbindung das Wasser und die Hälfte Ammoniak, so dass $ZnCl_2, 2NH_3$ zurückbleibt. Häufig erhält man, nach Marignac[4]), diese

[1]) Chem. Centralbl. f. 1858, 761; Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern, 1858, Juni, 325. — [2]) Es ist auch empfohlen, ganze künstliche Gebisse aus dieser Masse zu verfertigen, da dieselben weit billiger als die aus Wallross gefertigten sind und nicht wie diese von der Caries befallen werden (vergl. J. pr. Chem. **77**, 251), indessen aber nach Runge den Uebelstand besitzen, durch eine geringe Löslichkeit in der Mundflüssigkeit einen dauernden, unangenehmen, metallischen Geschmack zu erzeugen. Helm erkannte (Archiv d. Pharm. **96**, 283) den Suesser'schen Zahncement als die nämliche Verbindung. — [3]) Divers, Chem. News **18**, 13. — [4]) Ann. des mines (5) **12**, 1.

letztere Verbindung in rhombischen, perlmutterglänzenden Blättchen sogleich ohne die erste. Sie bildet sich nach Priwoznik[1]) auch in den galvanischen (Braunstein-) Elementen von Leclanché in farblosen, glasglänzenden Krystallen. Verdampft man die Mutterlauge von der Verbindung $ZnCl_2, 4NH_3 + H_2O$, so schiessen nach Kane glasglänzende, quadratische Säulen derselben Verbindung mit $^1/_2$ Mol. Wasser an: $2(ZnCl_2, 2NH_3) + H_2O$. Erhitzt man alle diese Verbindungen bis zum Schmelzen, so erstarren sie nach dem Erkalten zu einer gelben, gummiähnlichen Verbindung, $ZnCl_2, NH_3$, welche sich unverändert destilliren lässt (Kane[2]). In dieselbe Verbindung verwandelt sich nach Persoz das Chlorzink, wenn man es erwärmt der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt.

Ammonium-Zinkchlorid (Ammoniumchlorid-Zinkchlorid; Chlorzink-Ammonium; Chlorzink-Chlorammonium; Chlorzink-Salmiak). Die Verbindung $ZnCl_2, 2NH_4Cl + H_2O$, krystallisirt, beim Verdunsten der sehr concentrirten gemischten Lösungen der beiden Chloride, nach Schindler, in wasserhellen Säulen, nach Hautz in grossen Blättchen, welche scharf metallisch schmecken und in feuchter Luft zerfliessen. — Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat lösen sich in verdünnter Salmiaklösung, und diese Lösung gibt ebenfalls das Doppelsalz. — Nach Marignac[3]) krystallisiren jedoch aus einer, etwa 2 Mol. Chlorammonium und 1 Mol. Chlorzink enthaltenden Flüssigkeit, nach successivem Concentriren, zuerst wasserfreie, rhombische Prismen von der Formel $3NH_4Cl, ZnCl_2$, sodann dünne, wasserfreie, rhombische Blättchen der Verbindung $ZnCl_2, 2NH_4Cl$. Auch Rammelsberg[4]) fand die letztere Verbindung wasserfrei. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Chlorzink erhielt Hautz[5]) leicht lösliche, fast zerfliessliche Krystalle des Doppelsalzes $ZnCl_2, NH_4Cl + 2H_2O$, isomorph mit dem Mangansalze.

Die concentrirte Auflösung des Chlorzink-Salmiaks, wie sie erhalten werden kann durch Auflösen von Zink in starker Salzsäure und Zusetzen von eben so viel Salmiak, als man Zink genommen hat, zu der Lösung, erleidet seit einiger Zeit eine ausgedehnte Anwendung beim Löthen, beim Verzinnen und Verbleien von Kupfer und Eisen und für ähnliche Zwecke (Löthwasser). Sie reinigt nämlich die Oberfläche der Metalle bei gelinder Wärme äussert leicht und vollständig von Oxyd und veranlasst so die Ausbreitung des flüssigen Metalls auf dem starren. Das Oxyd zersetzt den Salmiak und das entstandene Chlorid wird von dem flüssigen Chlorzink aufgelöst. Wenn man galvanoplastische Abformungen, z. B. von Holzschnitten, auf der Rückseite mit dem leichtflüssigen Rose'schen Metalle ausgiesst, um ihnen die gehörige Festigkeit zu geben, so zeigt sich die fragliche Wirkung des Löthwassers im hohen Grade auffallend. Das geschmolzene Metall, welches man ohne das Löthwasser in alle Ecken und Vertiefungen zu bringen vergebens sich bemühen würde, dringt bei dessen Anwendung mit der grössten Leichtigkeit und Schnelle überall hin. Sollen Kupfer und Eisen mit Blei oder Zinn überzogen werden, so bringt man die letzteren geschmolzen nebst dem Löthwasser auf jene, und verbreitet sie mittelst eines Strohwisches.

---

[1]) Pogg. Ann. **142**, 467; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 612; vergl. Davis, Chem. News **25**, 265. — [2]) A. a. O. — [3]) A. a. O.; auch Jahresber. f. Chem. 1857, 217. — [4]) Pogg. Ann. **94**, 508; Chem. Centralbl. f. 1855, 345. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **66**, 287.

Es existirt auch ein dem einen Ammoniumsalze entsprechendes und isomorphes Kalium-Zinkchlorid (Chlorzink-Kalium), $ZnCl_2, 2KCl$ (Rammelsberg; Marignac, a. a. O.), das ein specifisches Gewicht von 2·297 besitzt und bei ungefähr 200⁰ nach Pierre schmilzt. Es löst sich in 1 Thl. kaltem Wasser, in siedendem Wasser nach allen Verhältnissen. — Das Natrium-Zinkchlorid (Chlorzink-Natrium), $ZnCl_2, 2NaCl, 3H_2O$, krystallisirt in zerfliesslichen, kleinen Nadeln des hexagonalen Systems (Marignac).

Bromzink, $ZnBr_2$. — Glühendes Zink verwandelt sich im Bromdampfe in Bromzink. Eine Lösung des Salzes wird durch Behandeln von Zink mit wässeriger Bromwasserstoffsäure erhalten. Sie gibt beim Verdampfen, wo sie wahrscheinlich theilweise zersetzt wird, wie die Chlorzinklösung, nur schwierig Krystalle, erstarrt meistens zu einer sehr zerfliesslichen Masse. In höherer Temperatur sublimirt sich aus dieser, beim Ausschluss der Luft, wasserfreies Bromzink in weissen Nadeln vom specifischen Gewichte 3·643 (Bödeker), die leicht schmelzen und an der Luft rasch zerfliessen, auch in Weingeist und Aether löslich sind (Berthemot[1]). Das specifische Gewicht der wässerigen Lösungen ist nach Kremers[2]) bei 19·5⁰ und einem Gehalte von

18·3 Proc. . . .	1·1849	52·6 Proc. . . .	1·7082
31·7 „ . . .	1·3519	59·1 „ . . .	1·8525
43·2 „ . . .	1·5276	68·0 „ . . .	2·1027

Eine warme Lösung von Bromzink in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gibt beim Erkalten und Verdunsten octaëdrische Krystalle von Bromzink-Ammoniak, $ZnBr_2, 2NH_3$, welche durch Wasser in Bromammonium und Zinkoxyd zerfallen (Rammelsberg[3]). Das Bromzinkammonium, $ZnBr_2, 2NH_4Br$, hat ein specifisches Gewicht von 2·625 (Bödeker).

Jodzink, ZnJ_2. — Fein zertheiltes Zink und Jod vereinigen sich direct zu farblosem, schmelzbarem, beim Erhitzen in Nadeln sublimirendem Jodzink, das bei Zutritt der Luft Jod ausgibt, mit Zurücklassung von Zinkoxyd (Gay-Lussac). Specifisches Gewicht 4·696 (Bödeker). Eine wässerige Lösung der Verbindung wird leicht erhalten, wenn man zerkleinertes Zink mit Jod und Wasser digerirt, bis zur Entfärbung. Dieselbe gibt beim Verdampfen über Schwefelsäure wasserfreie Cubo-Octaëder, welche an der Luft zerfliessen und leicht zersetzt werden (Rammelsberg[4]). Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung[5]) ist bei 19·5⁰ und einem Gehalte von

23·1 Proc. . . .	1·2340	63·5 Proc. . . .	1·9746
42·6 „ . . .	1·5121	76·0 „ . . .	2·3976
56·3 „ . . .	1·7871		

Sie löst noch ebenso viel Jod als sie enthält, so dass die so entstehende braune Flüssigkeit als Vierfach-Jodzink, ZnJ_4, betrachtet werden kann (Baup).

Jodzink-Ammoniak. — Jodzink absorbirt ungefähr 5 Mol. Ammoniakgas, indem es sich in ein weisses lockeres Pulver verwandelt. Die Verbindung wird durch Wasser, unter Ausscheidung von Zinkoxyd, zer-

[1]) J. Pharm. 14, 610. — [2]) Pogg. Ann 108, 117. — [3]) Pogg. Ann. 55, 240. — [4]) Ebend. 43, 665. — [5]) Kremers, Pogg. Ann. 111, 61.

setzt. — Löst man Jodzink in Ammoniakflüssigkeit und lässt die Lösung verdunsten, so schiessen stark glänzende, rhombische, platte, rechtwinklige, vierseitige Prismen an, welche $ZnJ_2, 4NH_3$ zusammengesetzt sind und welche, wie die vorhergehende Verbindung, durch Wasser zerlegt werden (Rammelsberg[1]).

Mit den Jodalkalimetallen bildet das Jodzink Doppelsalze, welche aus der concentrirten Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure in Krystallen erhalten werden können, die leicht zerfliessen. Das Ammoniumsalz ist $ZnJ_2, 2NH_4J$, das Kaliumsalz ZnJ_2, KJ, das Natriumsalz $ZnJ_2, 2NaJ + 3H_2O$ zusammengesetzt. Mit Jodbaryum entsteht das ebenfalls zerfliessliche Baryum-Zinkjodid, $2ZnJ_2, BaJ_2$ (Rammelsberg[2]).

Fluorzink, $ZnFl_2$, ist in Wasser schwer löslich, leichter löslich in wässeriger Flusssäure, und diese Lösung gibt beim Verdampfen kleine, weisse, undurchsichtige, rhombische Krystalle des Salzes von octaëdrischem Habitus (Marignac). Mit Fluorkalium und Fluoraluminium bildet es krystallinische Doppelsalze: $ZnFl_2, 2KFl$ und $ZnFl_2, Al_2Fl_6$ (Berzelius[3]).

Unterchlorigsaures Zink. Leitet man durch Wasser, worin Zinkoxyd suspendirt ist, Chlorgas, so entstehen Chlorzink und unterchlorigsaures Zink, welche sich nicht trennen lassen. Die Auflösung von Zinkhydroxyd oder kohlensaurem Zink in unterchloriger Säure wirkt entfärbend und wird beim Verdampfen zersetzt.

Chlorsaures Zink. — Das Salz wird durch Lösen von Zinkoxyd in wässeriger Chlorsäure, durch Wechselzersetzung von chlorsaurem Baryum und Zinkvitriol oder von Kieselfluorzink (erhalten durch Einleiten von Fluorsilicium in Wasser, in dem kohlensaures Zink suspendirt) und chlorsaurem Kalium dargestellt.

Die Lösung gibt beim Verdampfen über Schwefelsäure, nach Wächter[4]), eine krystallinische, zerfliessliche, auch in Weingeist lösliche Salzmasse, der Formel $Zn(ClO_3)_2 + 6H_2O$ entsprechend. Das Salz krystallisirt nach Vauquelin in Octaëdern, schmilzt bei 60° und hinterlässt in hoher Temperatur reines Zinkoxyd.

Ueberchlorsaures Zink, $Zn(ClO_4)_2$. — Zerfliessliches, schwierig krystallisirendes, auch in Weingeist lösliches Salz. Direct, oder durch Wechselzersetzung von überchlorsaurem Baryum und Zinkvitriol oder von Kieselfluorzink und überchlorsaurem Kalium zu erhalten. Man verwandelt im letzteren Falle das aus 5 Thln. Zinkvitriol niedergeschlagene kohlensaure Zink in Kieselfluorzink und vermischt die Lösung mit 4 Thln. überchlorsaurem Kalium (Serullas[5]).

Bromsaures Zink, $Zn(BrO_3)_2$. Direct oder durch wechselseitige Zersetzung darzustellen. Krystallisirt in Octaëdern, welche 6 Mol. Wasser enthalten. Die Krystalle werden von gleichen Theilen Wasser gelöst, sie verwittern über Schwefelsäure im Vacuum, geben beim Erhitzen in hoher Temperatur Brom und Sauerstoff ab mit Zurücklassung von Zinkoxyd. — Die Lösung des Salzes in Ammoniak gibt bei freiwilligem Verdunsten kleine, prismatische Krystalle von bromsaurem Zink-Ammoniak, $Zn(BrO_3)_2, 2NH_3 + 3H_2O$. Sie werden an der Luft feucht und

[1]) Pogg. Ann. 48, 152. — [2]) Pogg. Ann. 43, 665. — [3]) Pogg. Ann. 1, 26. — [4]) J. pr. Chem. 30, 321. — [5]) Ann. chim. phys. 46, 302.

gelb und dunsten Brom ab. Wasser zersetzt dieselben, es löst sich bromsaures Ammonium und Zinkoxydhydrat bleibt zurück. Beim gelinden Erhitzen werden sie zischend zersetzt und dabei hin und her getrieben (Rammelsberg[1]).

Jodsaures Zink, $Zn(JO_3)_2$. — Schwerlösliches Salz. Vermischt man eine Auflösung von 1 Mol. Zinkvitriol mit der Auflösung von 2 Mol. jodsaurem Natrium und dampft in gelinder Wärme zur Trockne, so löst Wasser aus dem Rückstande schwefelsaures Natrium mit Zurücklassung von jodsaurem Zink. Das Salz, welches 2 Mol. Wasser enthält, tritt als ein weisses, krystallinisches Pulver auf, erfordert 114 Thle. kaltes und 76 Thle. heisses Wasser, um gelöst zu werden. — Die Auflösung des Salzes in Ammoniak liefert beim Verdunsten oder auf Zusatz von Alkohol geschobene Säulen oder ein krystallinisches Pulver von jodsaurem Zink-Ammoniak, das, nach Rammelsberg[2]), der Formel $3Zn(JO_3)_2, 8NH_3$ entspricht. Es entlässt an der Luft Ammoniak und wird durch Wasser zersetzt.

Ueberjodsaures Zink. — Beim Behandeln von wasserhaltigem kohlensaurem Zink mit einem kleinen Ueberschusse von Ueberjodsäure erhielt Langlois[3]) ein körniges Pulver von der Zusammensetzung $4ZnO, J_2O_7 + H_2O$, Rammelsberg[4]) in ähnlicher Weise (unter Anwendung von Zinkoxyd) ein pulveriges Salz, $2ZnO, J_2O_7 + 6H_2O$. Beim Eindampfen der Lösung seines Salzes in wässeriger Ueberjodsäure erhielt Langlois blätterige Krystalle, die der Formel $ZnO, 2J_2O_7 + 7H_2O$ entsprachen. Mononatriumperjodat fällt aus einer Lösung von Zinkvitriol beim Erwärmen ein weisses Pulver, das nach Rammelsberg die Zusammensetzung $5ZnO, 2J_2O_7 + 14H_2O$ besitzt, aber wahrscheinlich ein Gemenge ist. Im Filtrate von diesem Salz bringt Ammoniak einen amorphen Niederschlag hervor, der ungefähr der Formel $9ZnO, 2J_2O_7 + 12H_2O$ entspricht.

Schwefligsaures Zink, $ZnSO_3$. — Vertheilt man Zinkoxyd in Wasser und leitet man Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit, so löst sich entweder alles auf, oder es schlägt sich ein Theil des entstandenen Salzes als schwerlösliches Pulver nieder. Die kleinen monoklinen Krystalle des Salzes verwandeln sich an der Luft in Schwefelsäuresalz, sind in Wasser schwer löslich, löslich in schwefliger Säure, unlöslich in Alkohol. Sie geben beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen Wasser und schweflige Säure und hinterlassen einen Rückstand von schwefelsaurem Zink, Zinkoxyd und Schwefelzink. Rammelsberg fand das Salz zusammengesetzt nach der Formel $2ZnSO_3 + 5H_2O$. Nach Fordos und Gélis[5]), Muspratt[6]), Koene[7]) kommt demselben aber die Formel $ZnSO_3 + 2H_2O$ zu. Muspratt stellte dasselbe dar durch Auflösen von kohlensaurem Zink in schwefliger Säure und Verdampfen der Auflösung.

Wenn man Zink in Wasser bringt und Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit leitet, so wird das Metall erst grau und matt, die Flüssigkeit aber allmälig intensiv gelb, und es scheidet sich schwefligsaures Zink in weissen Flocken aus. Nach 8 bis 11 Stunden, rascher beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit entfärbt, und hat eine Menge prismatischer Krystalle

[1]) Pogg. Ann. 52, 90. — [2]) Pogg. Ann. 44, 563. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 34, 257. — [4]) Pogg. Ann. 134, 513. — [5]) Ann. chim. phys. 8, 349. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 50, 259. — [7]) Berz. Jahresb. 24, 162.

von schwefligsaurem Zink abgesetzt, sowie dann auch die Flocken krystallinisch geworden sind. Durch Concentration der Lösung in einer Retorte, wobei sich viel Schwefligsäuregas entwickelt, erhält man noch mehr Krystalle. Neben dem schwefligsauren Zink entsteht bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure unterschwefligsaures und hydroschwefligsaures Zink, von welchen sich jenes Salz, da es in Alkohol unlöslich ist, durch Weingeist trennen lässt (1. Abth., S. 642, und 3. Abth., S. 326).

Schwefelsaures Zink, Zinksulfat. Wasserfrei: $ZnSO_4$. — Moleculargewicht = 161. — In 100: $ZnO = 50{\cdot}32$, $SO_3 = 49{\cdot}68$. — Wasserhaltig, krystallisirt, Zinkvitriol (weisser Vitriol, weisser Galitzenstein, Kupferrauch): $ZnSO_4 + 7\,H_2O$. — Moleculargewicht = 287. — In 100: $Zn = 28{\cdot}24$, $SO_3 = 27{\cdot}87$, $H_2O = 43{\cdot}89$.

Der Zinkvitriol findet sich als secundäres Erzeugniss in Gruben, wo Blende (Schwefelzink) oder blendehaltige Erze vorkommen, theils krystallisirt oder krystallinisch, theils in dem Grubenwasser aufgelöst. Er wird für die Benutzung in den Gewerben aus der Zinkblende dargestellt, so unter anderen aus den blendehaltigen Erzen des Rammelsberges. Man röstet die Erze vorsichtig in Haufen, wobei sich aus dem Schwefelzink schwefelsaures Zink bildet, laugt mit Wasser aus, wirft in die Lauge, um sie concentrirter zu machen, nochmals geröstetes Erz, lässt sie durch Absetzen klären, verdampft sie in bleiernen Pfannen und bringt sie, wenn sie krystallisationsfähig, in hölzerne Fässer. Die angeschossenen Krystalle werden in kupfernen Kesseln in ihrem Krystallwasser geschmolzen, die Flüssigkeit wird durch Abschäumen von den Unreinigkeiten befreit, eingedampft, hierauf in hölzerne Tröge gegeben, umgerührt und die fast erkaltete Salzmasse in Mulden oder Formen gedrückt, in denen sie zu einer weissen, dem Hutzucker ähnlichen Masse erhärtet.

Der so gewonnene Zinkvitriol ist keineswegs rein; er enthält neben dem schwefelsauren Zink Schwefelsäuresalze von Eisenoxydul und Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganoxydul, Magnesia und Kalk. Wittstein[1]) fand in dem Vitriol von Goslar: Zinkoxyd 15·00, Magnesia 5·10, Manganoxydul 3·24, Eisenoxydul 0·30, Schwefelsäureanhydrid 34·04, Wasser 47·00.

Zur Darstellung des reinen schwefelsauren Zinks sind alle nöthigen Data schon oben beim Zinkoxyd gegeben worden. Man löst Zink in verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht auf, dass das Zink im Ueberschusse vorhanden ist, behandelt die filtrirte Flüssigkeit, wie am angeführten Orte gesagt worden, mit Chlorwasser, Chlorgas oder Chlornatron, um das Eisenoxydul und Manganoxydul in Oxyde überzuführen, und entfernt diese dann durch Digestion der Flüssigkeit mit kohlensaurem Zink, — wozu man das unreine, aus einem Theile der Flüssigkeit selbst durch kohlensaures Natrium gefällte kohlensaure Zink im feuchten Zustande benutzen kann, — oder durch Zusetzen von kohlensaurem Natrium. Die reine Lösung wird hierauf zur Krystallisation verdampft. Wenn man die Ueberführung des Eisenoxyduls und Manganoxyduls in Oxyde durch Chlorwasser oder Chlorgas bewerkstelligt, und wenn man dann zur Abscheidung dieser Oxyde kohlensaures Zink benutzt, so erhält die Lösung nur schwefelsaures Zink, wenn man aber mit Chlornatron und kohlensaurem

---

[1]) Repert. Pharm. 55, 193.

Natrium operirt, so befinden sich natürlich in der Flüssigkeit etwas schwefelsaures Natrium und Chlornatrium, die bei der Krystallisation in der Mutterlauge zurückbleiben, was zu beachten ist.

Aus einer Auflösung des käuflichen Zinkvitriols können das Kupfer, Cadmium u. s. w. durch Digestion derselben mit metallischem Zink, und das Eisen und Mangan durch Behandeln mit Chlor und Zinkoxyd auf angegebene Weise entfernt werden. Die Lösung enthält dann neben schwefelsaurem Zink nur Schwefelsäuresalze von Calcium und Magnesium, von denen besonders das letztere, wegen der Isomorphie, nicht vollständig durch Krystallisation getrennt werden kann.

Das schwefelsaure Zink krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Mol. Wasser in farblosen, geraden, rhombischen Prismen (zwei und zweigliedrig, Fig. 154 u. 155). Erfolgt die Krystallisation langsam, z. B. durch allmäliges langsames Verdunsten des Wassers der Auflösung, so sind die Krystalle sehr gross, erfolgt aber die Krystallisation aus einer sehr concentrirten Auflösung oder stört man den Krystallisationsprocess durch vorsichtiges Umrühren, so erhält man kleine, nadelförmige Krystalle, welche im Aeusseren ganz dem in den Handel kommenden Bittersalze gleichen, mit welchem der Zinkvitriol isomorph ist. Die Krystalle besitzen einen herben, metallischen Geschmack, und verwittern in trockner Luft ein wenig. Das specifische Gewicht derselben ist nach Filhol 2·036, nach Schiff 1·953, nach Buignet 1·957. Bei 100° C. verlieren sie 6 Mol. Wasser, das letzte Molecül, als Halhydratwasser (Graham), entweicht erst in höherer Temperatur, aber es ist schwierig, das Salz völlig wasserfrei zu erhalten, ohne dass etwas Schwefelsäure weggeht. In starker Glühhitze wird das wasserfreie Salz vollständig zerlegt, indem Zinkoxyd zurückbleibt und Schwefelsäureanhydrid theils unzersetzt entweicht, theils in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt (Gay-Lussac [1]).

Fig. 154.

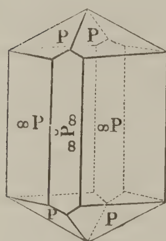
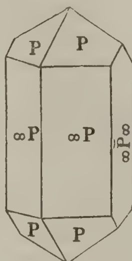


Fig. 155.



100 Thle. Wasser lösen, nach Poggiale [2]):

	wasserfreies Salz	krystallisirtes Salz
bei 0°	43·02	115·22
„ 10°	48·36	138·21
„ 20°	53·13	161·49
„ 30°	58·40	190·90
„ 40°	63·52	224·05
„ 50°	68·75	263·84
„ 60°	74·20	313·48
„ 70°	79·25	369·36
„ 80°	84·60	442·62
„ 90°	89·78	533·02
„ 100°	95·03	653·59

[1]) J. pr. Chem. 11, 65. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 8, 467.

Die so sehr gesteigerte Löslichkeit in höheren Temperaturen beruht darauf, dass das krystallisirte Salz schon bei mässigem Erwärmen in dem Krystallwasser schmilzt. Das specifische Gewicht der Lösungen ist von Gerlach[1]) und von Schiff[2]) bestimmt:

Procentgehalt	Specifisches Gewicht	
an $ZnSO_4 + 7H_2O$	nach Gerlach bei 15°	nach Schiff bei 20·5°
5	1·0288	1·0289
10	1·0593	1·0588
15	1·0905	1·0899
20	1·1236	1·1222
25	1·1574	1·1560
30	1·1933	1·1914
35	1·2315	1·2285
40	1·2709	1·2674
45	1·3100	1·3083
50	1·3532	1·3511
55	1·3986	1·3964
60	1·4451	1·4439

Absoluter Weingeist löst nur Spuren des wasserfreien Salzes, wässeriger Weingeist löst mehr.

Nach Schiff[3]) enthalten 100 Thle. einer gesättigten Lösung des Salzes in Weingeist von 40 Proc. 3·48 Thle. Zinkvitriol.

Glüht man das wasserfreie Salz schwach mit überschüssiger Kohle, so entweichen Schwefligsäuregas (2 Vol.) und Kohlensäuregas (1 Vol.) und es bleibt Zinkoxyd gemengt mit Kohle, aus welchem Gemenge in höherer Temperatur Zink abdestillirt (Gay-Lussac, a. a. O.). Man kann also durch Rösten der Zinkblende und Erhitzen der gerösteten Masse mit Kohle metallisches Zink erhalten. Erhitzt man das Gemenge aus schwefelsaurem Zink und Kohle rasch bis zum Weissglühen, so entweichen Schwefligsäuregas und Kohlenoxydgas, und es bleibt Schwefelzink. Durch Wasserstoffgas wird das Salz in ein Oxysulfid verwandelt.

Der Zinkvitriol wird besonders in den Kattundruckereien und als Zusatz zu den Oelen bei der Bereitung von Firniss benutzt, er dient zur Darstellung mehrerer Zinkpräparate und wird selbst als Arzneimittel (namentlich zu Augenwässern) angewandt. Auf der Eigenschaft, bei starkem Glühen Zinkoxyd zu hinterlassen, beruht die Darstellung gemischter Zinkfarben mit Hülfe desselben.

Ador und Abbadie[4]) geben folgende Vorschriften: für Chamois oder Ledergelb, 1000 Thle. Zinksalz mit $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Thln. Eisenvitriollösung von 28 bis 30° B.; Goldgelb in verschiedenen Nuancen, 100 Thle. Zinksalz mit $2^1/_2$ Thln. salpetersaurer Manganoxydlösung von 12 bis 14° B.; Grün (Rinman's) 100 Thle. Zinksalz mit $2^1/_2$ Thln. und mehr salpetersaurem Kobaltoxydul; Grau, 100 Thle. Zinksalz mit $2^1/_2$ Thln. schwefelsaurem Kupfer; Gelbgrün, 100 Thle. Zinksalz mit $2^1/_2$ Thln. salpetersaurem Nickeloxydul und einigen Tropfen salpetersaurem Silber; Bronze, 100 Thle. Zinksalz mit 3 Thln. salpetersaurem Nickeloxydul, 3 Thln. salpetersaurem Kobaltoxydul und 1 bis $1^1/_2$ Thln. salpetersaurem Kupfer;

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **8**, 260. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 72. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1861, 87. — [4]) Dingl. pol. J. **145**, 447.

Rosa, 100 Thle. Zinksalz mit 2 bis 3 Thln. Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd.

Bei der Prüfung des Zinkvitriols ist die Verwendung desselben zu berücksichtigen. Der gewöhnliche käufliche Zinkvitriol enthält, wie schon oben erwähnt, neben schwefelsaurem Zink noch viele andere Schwefelsäuresalze, deren Gegenwart indess für die meisten Anwendungen in der Technik nicht schädlich ist. Der in den Officinen als Arzneimittel vorräthige Zinkvitriol muss vollkommen rein sein. Er muss ungefärbt sein, sich in Wasser vollständig auflösen. Die Auflösung darf durch Galläpfelaufguss nicht violett gefällt, durch Rhodankaliumlösung nicht roth gefärbt werden; durch Blutlaugensalz muss sie weiss, nicht bläulich, durch Schwefelammonium ebenfalls weiss, nicht grünlich oder dunkel gefällt werden (Eisen). Nach dem Ansäuern mit etwas Schwefelsäure darf Schwefelwasserstoff in derselben keinen Niederschlag hervorbringen (Kupfer, auch Cadmium; weisse Trübung kann von Eisenoxyd herrühren). Nach Entfernung des Zinks aus der Lösung, durch Schwefelammonium, dürfen in der abfiltrirten Flüssigkeit nicht Kalk und Magnesia enthalten sein, was, wie beim Zinkoxyd angegeben wurde, zu ermitteln ist.

Das schwefelsaure Zink kann sich, ausser mit 7 Mol. Wasser noch mit anderen Mengen Wassers verbinden. Es gleicht in dieser Beziehung im Allgemeinen den damit isomorphen Schwefelsäuresalzen von Magnesia, Kobaltoxydul, Nickeloxydul u. s. w. Ueber 30° C. krystallisiren aus der Lösung des Salzes, schiefe, rhombische Säulen, welche 6 Mol. Wasser (40·2 Proc.) enthalten (Mitscherlich, Marignac[1]), und erhitzt man das Salz mit 7 Mol. Wasser allmälig, so entlässt es bei 52° C. 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in ein trübes Aggregat von Krystallen des Salzes mit 6 Mol. Wasser. — Ein Salz mit 5 Mol. Wasser (36 Proc.) resultirt, nach Kühn[2]), durch Kochen von feingepulvertem Zinkvitriol mit Weingeist von 0·856 specif. Gew. Es bildet sich hierbei ein Brei, welcher zu einer harten, krystallinischen Masse gesteht. Denselben Wassergehalt soll, nach Schindler, die Krystallrinde zeigen, welche sich beim Verdampfen der Zinkvitriollösung bei 40 bis 50° C. bildet, und nach Pierre[3]) enthalten die aus einer Lösung bei 35° C. anschiessenden Krystalle ebenfalls 5 Mol. Wasser. — Kocht man das Pulver von Zinkvitriol mit absolutem Weingeist, so entsteht ein körniges Pulver eines Salzes mit 2 Mol. Wasser (18·3 Proc.), und versetzt man eine concentrirte Lösung von Zinkvitriol mit concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich dasselbe aus. — Die Verbindung mit 1 Mol. Wasser bleibt, wie schon oben angegeben, zurück, wenn man den Zinkvitriol längere Zeit bei 100° C. erhält; sie entsteht ferner, wenn man dies Salz ins Vacuum bei 20° C. über Schwefelsäure stellt, und scheidet sich aus der kochenden gesättigten Lösung des Salzes beim Erkalten in Krystallkörnern ab (Graham). Nach Graham soll das Wasser aus dieser Verbindung erst über 205° C. entweichen.

Ein saures schwefelsaures Salz, $ZnH_2(SO_4)_2 + 8H_2O$, ist von v. Kobell[4]) zufällig in monoklinen Krystallen von prismatischem Habitus erhalten worden.

---

[1]) Recherch. sur les formes cristall. de quelqu. compos. chim., Genf 1855; Jahresber. f. Chem. 1855, 389. — [2]) Jahrb. d. Chem. u. Pharm. 1830, **3**, 181. — [3]) Ann. chim. phys. (3) **16**, 242. — [4]) J. pr. Chem. **28**, 492.

Basische Schwefelsäuresalze vom Zinkoxyd sind mehrere bekannt. Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol, indem halbsaures Salz, $2ZnO, SO_3$, oder tetrahydroxylschwefelsaures Zink, Zn_2SO_5 (1. Abth., S. 722) entsteht, das nicht krystallisirt (Schindler[1]). — Verdunstet die Lösung des vorhergehenden Salzes langsam in einem Gefässe mit enger Mündung, so scheiden sich daraus lange, zarte, vierseitige Nadeln von viertelsaurem Salze, $4ZnO, SO_3$ oder vielleicht $SO(OZnOH)_4$, aus, welche 10 Mol. resp. 8 Mol. Wasser enthalten (Schindler). Glüht man Zinkvitriol bis zur theilweisen Zersetzung und kocht man den Rückstand aus oder kocht man eine Zinkvitriollösung mit Zinkoxyd oder Zink, so erhält man beim Erkalten der Lösungen ebenfalls viertelsaures Salz, das aber nur 2 Mol. H_2O enthält. Es erscheint als feine Krystallschuppen, die sich nach dem Trocknen wie Talk anfühlen lassen (Kühne, Schindler). — Das schwefelsaure Zink-Ammoniak, $ZnSO_4 + NH_3$, lässt beim Uebergiessen mit Wasser sechstelsaures Salz, $6ZnO, SO_3$, als weisses Pulver zurück, das 10 Mol. Wasser enthält (Kane). — Wird die Lösung des halbsauren Salzes mit vielem Wasser verdünnt, so scheidet sich achtelsaures Salz, $8ZnO, SO_3$, aus, das nach dem Trocknen ein lockeres Pulver darstellt (Schindler). — Die Niederschläge, welche Kalilauge in der Auflösung von Zinkvitriol hervorbringt, sind ebenfalls basische Salze von, je nach der Menge des Alkalis, wechselnder Zusammensetzung.

Alle basischen Schwefelsäuresalze des Zinkoxyds erleiden durch Erhitzen die Veränderung, dass sich nachher durch Wasser neutrales Salz ausziehen lässt, während Zinkoxyd zurückbleibt.

Schwefelsaures Zink-Ammoniak. Schwefelsaures Zink und Ammoniak können sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Wasserfreies schwefelsaures Zink absorbirt 5 Mol. Ammoniak, so dass $ZnSO_4 + 5NH_3$ entsteht, ein weisses Pulver, das von Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxyd gelöst wird. — Leitet man in eine heiss gesättigte Auflösung von Zinkvitriol Ammoniak bis zum Wiederauflösen des entstehenden Niederschlages, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $ZnSO_4, 2NH_3 + H_2O$ in stärkemehlähnlichen Körnern ab, die bei längerem Schmelzen das Wasser entlässt und durch Wasser unter Abscheidung von sechstelschwefelsaurem Zink zersetzt wird (siehe oben). — Verdunstet die erwähnte ammoniakalische Lösung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, so setzen sich daraus Krystalle von $ZnSO_4, 4NH_3 + 4H_2O$ ab, welche beim Trocknen schnell verwittern, indem sie 2 Mol. Wasser verlieren und über 27° C. noch 1 Mol. Wasser entlassen. Die dann bleibende Verbindung $ZnSO_4, 4NH_3 + H_2O$ gibt bei vorsichtigem Schmelzen eine gummiartige Masse von $ZnSO_4, 2NH_3 + H_2O$, welche nach fortgesetztem Schmelzen wasserfrei wird (Kane, siehe oben). — Die Niederschläge, welche durch eine grössere oder geringere Menge von Ammoniak in der Lösung von Zinkvitriol entstehen, enthalten ebenfalls Zinkoxyd, Schwefelsäure und Ammoniak. Kocht man eine heiss mit Ammoniak übersättigte Auflösung von Zinkvitriol, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht, so ist der entstandene Niederschlag $4ZnO, SO_3, 4NH_3 + 4H_2O$,

---

[1]) Mag. Pharm. 1830, **31**, 181.

also eine wasserhaltige Verbindung von viertelschwefelsaurem Zink mit Ammoniak (Schindler).

Schwefelsaures Zink-Kalium und schwefelsaures Zink-Ammonium. Das schwefelsaure Zink bildet Doppelsalze mit schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium, welche 6 Mol. Wasser enthalten und welche mit den anderen analogen Doppelsalzen der Schwefelsäuresalze der Magnesiumgruppe zu gleichen Molecülen zusammentreten [1]). Die Angabe von Pierre [2]), dass darin 7 Mol. Wasser vorkämen, ist von Graham widerlegt, oder Pierre hat andere, nicht mit dem Magnesiumsalze etc. isomorphe Salze vor sich gehabt. Das Kalium-Doppelsalz, $ZnSO_4, K_2SO_4 + 6H_2O$, bildet monokline Krystalle vom specifischen Gewichte 2·153 nach Kopp, 2·240 bei 3·9° nach Playfair und Joule. 100 Thle. Wasser lösen nach Tobler [3]) bei:

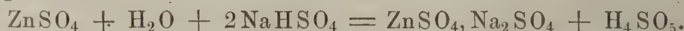
0° . . .	12·6 Thle.	45° . . .	51·2 Thle.
10 . . .	18·7 „	50 . . .	54·0 „
15 . . .	22·5 „	58 . . .	67·6 „
25 . . .	28·8 „	65 . . .	81·3 „
36 . . .	39·9 „	70 . . .	87·9 „

des Salzes. Das Ammonium-Doppelsalz, $ZnSO_4, (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, krystallisirt ebenfalls monoklin und hat nach Schiff ein specifisches Gewicht von 1·91. 100 Thle. Wasser lösen nach Tobler bei:

0° . . .	7·3 Thle.	30° . . .	16·5 Thle.
10 . . .	8·8 „	45 . . .	21·7 „
13 . . .	10·0 „	60 . . .	29·7 „
15 . . .	12·5 „	75 . . .	37·8 „
20 . . .	12·6 „	85 . . .	46·2 „

des Salzes.

Schwefelsaures Zink-Natrium, $ZnSO_4, Na_2SO_4 + 4H_2O$. — Das in feuchter Luft zerfliessliche, monoklin krystallisirende Salz ist durch die Art und Weise seiner Bildung interessant. Es entsteht, nach Graham, nämlich nur, wenn man concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Zink und saurem schwefelsaurem Natrium zusammenmischt und zur Krystallisation bringt, indem sich gleichzeitig Tetrahydroxylschwefelsäure (die Schwefelsäure von 1·78 specifischem Gewicht) bildet und in der Flüssigkeit bleibt:



$$ZnSO_4 + H_2O + 2NaHSO_4 = ZnSO_4, Na_2SO_4 + H_4SO_5.$$

Karsten [4]) gibt indess an, dasselbe auch aus den concentrirten Lösungen der beiden neutralen Salze erhalten zu haben. Werden die Lösungen der beiden Salze stark erhitzt und rasch abgekühlt, so entsteht das Doppelsalz nicht.

Das schwefelsaure Zink kann mit den isomorphen Schwefelsäuresalzen von Magnesia, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul u. s. w. in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, gibt aber auch gemischte Salze, welche die einzelnen Salze in einfachem Aequivalent-Verhältnisse ent-

[1]) Vohl, Ann. Chem. Pharm. 94, 57 u. 99, 124. — [2]) Pharm. Centralbl. f. 1846, 410; vergl. auch Berzelius, Jahresber. 27, 136. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 95, 193. — [4]) Schriften d. Berliner Akad. 1841.

halten. — Rammelsberg[1]) stellte verschiedene Salze aus schwefelsaurem Magnesium und schwefelsaurem Zink dar, in dem Molecülverhältnisse von 1 : 1, 2 : 1 und 1 : 2. Auch Pierre[2]) erhielt ein Salz, $MgSO_4, ZnSO_4 + 14 H_2O$, in schönen, rhombischen Prismen, die sich durch Druck in sehr feine Nadeln zertheilten (!). In dem bei einer Temperatur von über 35° C. krystallisirten Salze fand er nur 10 Mol. Wasser. Klatzo beschreibt ein Doppelsalz mit Berylliumsulfat, $2 BeSO_4, 3 ZnSO_4 + 35 H_2O$, das wenig beständige, monokline Prismen bildete, die isomorph mit Zinkvitriol waren. — Ein Salz, $ZnSO_4, NiSO_4$, krystallisirt in smaragdgrünen, langen, schiefen, rhombischen Prismen. — Aus einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Zink schiessen nur Krystalle von der Form des Zinkvitriols an, wenn die Menge des Eisenvitriols sehr gering ist, unter 15 Proc. beträgt, sonst entstehen Krystalle von der Form des Eisenvitriols. (Siehe auch Rammelsberg a. a. O.)

Unterschwefligsaures Zink, ZnS_2O_3. — Durch wechselseitige Zersetzung von Zinkvitriol und unterschwefligsaurem Baryum entsteht eine Lösung des Salzes; — ferner, aber schwierig, wenn man zu in Wasser vertheiltem, gefälltem Schwefelzink schweflige Säure leitet [Rammelsberg[3]), $2 ZnS + 3 SO_2 = 2 ZnS_2O_3 + S$]. — Neben schwefligsaurem Zink bildet sich das Salz, wie bei schwefligsaurem Zink erwähnt, beim Auflösen von Zink in wässeriger schwefliger Säure. Ersteres Salz krystallisirt aus und kann durch Alkohol vollständig entfernt werden. Nach Berzelius lässt sich das schwefligsaure Zink in der Lösung, durch Digestion derselben mit Schwefel in unterschwefligsaures verwandeln. Aus der alkoholischen Lösung scheidet wasserhaltiger Aether das Salz als eine ölige Flüssigkeit ab, die im Vacuum zu einer gummiartigen Masse eintrocknet (Koene). An der Luft zerfliesst es und wird oxydirt. Nach Fordos und Gélis[4]) zersetzt sich die concentrirte Lösung allmälig, es scheidet sich Schwefelzink aus, und die Flüssigkeit enthält trithionsaures Zink (z. B. $2 ZnS_2O_3 = ZnS_3O_6 + ZnS$). In höherer Temperatur zerfällt das Unterschwefligsäuresalz in der Lösung, indem sich wahrscheinlich ebenfalls zuerst Trithionsäuresalz bildet, in Schwefel, schweflige Säure, Schwefelzink und schwefelsaures Zink (siehe übrigens oben bei dem schwefligsauren Zink). — Wird die Lösung des unterschwefligsauren Zinks mit Ammoniak erhitzt und dann Weingeist zugegeben, so scheiden sich, nach Rammelsberg[5]), zarte Krystalle von $ZnS_2O_3 + 2 NH_3$ aus.

Unterschwefelsaures Zink, ZnS_2O_6. — Die durch wechselseitige Zersetzung von unterschwefelsaurem Baryum und Zinkvitriol erhaltene Lösung des Salzes gibt schwierig undeutliche, leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $ZnS_2O_6 + 6 H_2O$. Die Lösung enthält nach dem Kochen schwefelsaures Zink (Heeren[6]). — Aus einer Lösung des Salzes in concentrirter Ammoniakflüssigkeit schiessen beim Erkalten kleine Säulen des Salzes $ZnS_2O_6 + 4 NH_3$ an, die durch Wasser zersetzt werden (Rammelsberg[7]).

Trithionsaures Zink. Siehe das vorige Salz.

---

[1]) Pogg. Ann. **91**, 321; J. pr. Chem. **62**, 70. — [2]) Pharm. Centralbl. 1846, 410. — [3]) Pogg. Ann. **56**, 295. — [4]) J. pr. Chem. **29**, 291. — [5]) Pogg. Ann. **56**, 62. — [6]) Pogg. Ann. **7**, 72 u. 171. — [7]) Daselbst **58**, 297.

Tetrathionsaures Zink ist ein in Wasser lösliches Salz (Fordos und Gélis).

Selenigsaures Zink, $ZnSeO_3 + 2H_2O$. Das neutrale, wasserhaltige Salz ist ein weisses, in Wasser unlösliches Krystallmehl, welches beim Erhitzen Wasser ausgibt, schmilzt und in hoher Temperatur selenige Säure entlässt, indem ein basisches Salz zurückbleibt. Es löst sich in wässeriger seleniger Säure zu einem sauren Salze.

Zink wirkt auf selenige Säure anders als auf schweflige Säure; es wird Selen reducirt unter Bildung von Selenzink, und die Lösung gibt beim Verdampfen im Vacuum, nach längerer Zeit, grosse, gelbe Krystalle von vierfach saurem Salze, $ZnO, 4SeO_2 + 3H_2O$. Das Salz ist luftbeständig, farblos, in Wasser löslich. Die Lösung reagirt stark sauer, lässt beim Erhitzen neutrales Salz fallen und enthält dann selenige Säure. Erhitzt man die Krystalle des Salzes bei 30° oder 46° C., so erfolgt dieselbe Zersetzung (Wöhler[1]).

Selensaures Zink, $ZnSeO_4$. Aus einer Lösung des Salzes krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur ein Salz mit 6 Mol. Wasser in tetragonalen Formen, vom specif. Gew. 2·325 (Topsoë). Mitscherlich[2]) glaubte früher unter 15° ein Salz mit 7 Mol. Wasser isomorph mit Zinkvitriol erhalten zu haben, Topsoë gelang die Darstellung desselben nicht. Das Salz $ZnSeO_4 + 5H_2O$ krystallisirt aus einer Lösung bei einer Temperatur von über 30° in triklinen Krystallen vom specif. Gew. 2·591 (Mitscherlich, Topsoë). Ueber 50° wird ein Salz mit geringerem Wassergehalte ($3H_2O$?) in weissen, undurchsichtigen Krystallkrusten erhalten. Mit selensaurem Ammonium erhält man das Doppelsalz, $ZnSeO_4, (NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$, in farblosen, monoklinen Krystallen vom specifischen Gewichte 2·20.

Salpetersaures Zink, $Zn(NO_3)_2$. — Zinkoxyd, kohlensaures Zinkoxyd und Zink werden leicht von Salpetersäure gelöst. Bei Anwendung von Zink erhält man Stickoxydulgas oder salpetersaures Ammonium (2. Abth., S. 190), wenn die Salpetersäure verdünnt ist. Aus der sehr concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in zerfliesslichen, auch in Weingeist löslichen, vierseitigen Prismen, welche 6 Mol. Wasser enthalten (Graham, Millon, Pierre). Schindler gibt den Wassergehalt zu 7 Molecülen an. Nach Pierre[3]) schmelzen sie bei 50° in ihrem Krystallwasser, nach Ordway[4]) bei 36·4 und sieden bei 131°. Sie verlieren nach Vogel und Reischauer im Vacuum[5]) über Schwefelsäure 2 Mol. Wasser, nach Pierre bei 105° im trocknen Luftstrome alles Wasser. Nach Graham entlassen sie bei 100° C. 3 Mol. Wasser, die anderen 3 Molecüle erst, wenn gleichzeitig Salpetersäure anfängt wegzugehen. B. Franz[6]) hat das specifische Gewicht der Lösungen des Salzes bestimmt. Dasselbe ist bei 17·5 und einem Procentgehalte an wasserfreiem Salze von:

5	10	15	20	25
1·0496	1·0968	1·1476	1·2024	1·2640
30	35	40	45	50
1·3268	1·3906	1·4572	1·5258	1·5984

[1]) Ann. Chem. Pharm. **63**, 279. — [2]) Pogg. Ann. **11**, 326; **12**, 144. — [3]) Ann. chim. phys. (3) **16**, 247. — [4]) Sill. Am. J. (2) **27**, 14. — [5]) N. Jahrb. Pharm. **11**, 137. — [6]) J. pr. Chem. [2] **5**, 274.

Es scheinen mehrere basische Salpetersäuresalze von Zinkoxyd zu existiren (Schindler[1]). Bei längerem Erhitzen des neutralen Salzes auf 100^0 entsteht nach Vogel und Reischauer ein Salz von der Zusammensetzung $9\,ZnO, N_2O_5$, welches mit Wasser in neutrales Salz und Zinkoxyd zerfällt. Auch durch längeres Erhitzen des Salzes bis zum Sieden lassen sich je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene basische Salze erhalten, Ordway beschreibt das Salz $4\,ZnO, 3\,N_2O_5 + 3\,H_2O$ [2]), Grouvelle[3]) $8\,ZnO, N_2O_5, 4\,H_2O$. Bertels[4]) erhielt durch Behandeln von Salpetersäure mit einem beträchtlichen Ueberschusse von reinem Zink das basische Salz $Zn(NO_3)_2 + 5\,Zn(OH)_2 + 3\,H_2O$. Das von Ordway beschriebene Salz konnte er nicht erhalten, dagegen ein anderes Salz, $4\,Zn(NO_3)_2 + 3\,Zn(OH)_2 + 11\,H_2O$.

Salpetrigsaures Zink, $Zn(NO_2)_2 + 3\,H_2O$, wird durch Fällen von Zinkvitriol mit salpetrigsaurem Baryum und Verdunsten des Filtrats im Vacuum als zerfliessliche, auch in Weingeist lösliche Krystallmasse erhalten. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so entsteht unter Entwickelung von Stickoxyd das basische Salz $2\,ZnO, N_2O_3$ [5]).

Orthophosphorsaures Zink, $Zn_3(PO_4)_2 + 4\,H_2O$. Setzt man zu der Auflösung eines Zinksalzes überschüssiges phosphorsaures Natrium, so wird die Flüssigkeit sauer und es scheidet sich das neutrale Salz von obiger Zusammensetzung als ein gelatinöser Niederschlag aus, der in der Kälte allmälig, beim Erhitzen schnell krystallinisch wird. Auch bei Gegenwart von viel freier Essigsäure wird derselbe Niederschlag kein saures Salz erhalten (Heintz[6]). Graham[7]) gibt an, in angegebener Weise aber bei einem Ueberschusse von Zinkvitriol ein saures Salz, $ZnHPO_4 + H_2O$, erhalten zu haben, Heintz fand die Angabe aber nicht bestätigt. Auch wenn man Phosphorsäure, die mit kohlensaurem Zink in Berührung gewesen ist, oder die Lösung des neutralen Salzes in Phosphorsäure erhitzt, entsteht nur neutrales Salz (Heintz, Debray[8]). Demel[9]) erhielt dagegen durch Concentration der Lösungen von Zinkoxyd in Phosphorsäure grosse, wasserhelle, trikline Krystalle des zweifach sauren Salzes $ZnH_4(PO_4)_2 + 2\,H_2O$. Dieselben wurden durch Wasser zersetzt, indem Phosphorsäure in Lösung ging und ein Salz, $10\,ZnO, 4\,P_2O_5, 10\,H_2O$, als weisses Pulver ausgeschieden wurde. Das neutrale Salz bildet mikroskopische Blättchen, schmilzt vor dem Löthrohre zu einer klaren, beim Erkalten weissen Perle, löst sich nicht in Wasser, jedoch leicht in Säuren, in Ammoniakflüssigkeit und in Lösungen von Ammoniumsalzen. Ein Salz, $Zn_3(PO_4)_3 + H_2O$, wird durch Erhitzen der Lösung des vorhergehenden Salzes in Phosphorsäure auf 250^0 erhalten. Schmilzt man vor dem Löthrohre glasige Phosphorsäure mit Zink, so wird Phosphorsäure reducirt und in brennenden Stückchen umhergeschleudert (Trommer).

Orthophosphorsaures Ammonium-Zink. — Der hydratische Niederschlag, welcher in einer mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzten Lösung von Zinkvitriol durch phosphorsaures Ammonium hervor-

[1]) N. Jahrb. Pharm. **11**, 137. — [2]) Auch Gerhardt, J. Pharm. (3) **12**, 61. — [3]) Ann. chim. phys. **19**, 137. — [4]) Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium von Hilger, S. 11. — [5]) Lang, Hampe, Ann. Chem. Pharm. **125**, 334. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **143**, 356. — [7]) Ebend. **29**, 23; auch Schaffner, daselbst **50**, 148. — [8]) Ann. chim. phys. (3) **61**, 419. — [9]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1171.

gebracht wird, verwandelt sich bei Digestion in der Flüssigkeit in eine krystallinische Verbindung, für welche Bette[1]) die Formel $ZnNH_4PO_4 + H_2O$ berechnet, die Heintz[2]) bestätigt hat. Das Salz bildet nach letzterem Chemiker farblose, mikroskopische, rechtwinklige Tafeln, die in Wasser nicht, in Säuren, Ammoniak, Kali, Natron leicht löslich sind. Ein saures Salz, $H_3ZnNH_4(PO_4)_2 + H_2O$, scheidet sich nach Debray durch freiwilliges Verdunsten der vermischten sauren Lösungen von Chlorzink und phosphorsaurem Ammonium in schönen Krystallen ab. Durch Zusatz einer Lösung von Phosphorsäure in überschüssigem Ammoniak zu ammoniakalischem Zinkvitriol entstehen die beiden Salze $8NH_3, 6ZnO, 3P_2O_5 + 4H_2O$ und $3NH_3, 2ZnO, P_2O_5 + 8H_2O$ (Schwickert[3]), Rother[4]).

Pyrophosphorsaures Zink, $Zn_2P_2O_7$. — In Wasser unlöslicher, weisser Niederschlag, durch wechselseitige Zersetzung von Zinksalz und pyrophosphorsaurem Natrium zu erhalten (Stromeyer[5]). Nach Schwarzenberg[6]) löst sich der Niederschlag in schwefliger Säure und scheidet sich aus dieser Lösung als krystallinisches Pulver aus. Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 280^0 bis 300^0 entsteht saures und neutrales orthophosphorsaures Zink, von denen ersteres gelöst bleibt, während das letztere in Säulen und Blättchen sich ausscheidet. Setzt man zu einer Lösung von Chlorzink, die so viel Salmiak enthält, dass Ammoniak darin keinen Niederschlag hervorbringt, Ammoniak und pyrophosphorsaures Natrium so entsteht ein Niederschlag von pyrophosphorsaurem Zink-Ammoniak, $4NH_3, 3Zn_2P_2O_7 + 9H_2O$ (oder $NH_3, Zn_2P_2O_7 + 3H_2O$?) (Bette).

Metaphosphorsaures Zink. — Die Modification von Fleitmann[7]), das dimetaphosphorsaure Zink, ZnP_2O_6, entsteht durch Erhitzen von Zinkoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure auf 350^0, wobei sich das Salz als undeutlich krystallinische Masse ausscheidet. Erhitzt man bis zur Rothgluth, so geht das Salz wieder in Lösung und scheidet sich bei langsamem Abkühlen unter Umrühren in deutlichen Krystallen aus. Mit 4 Mol. Wasser entsteht das Salz beim Versetzen von dimetaphosphorsaurem Ammonium mit Chlorzink in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen. Eine Verbindung mit Ammoniak ist von Bette beschrieben, aber die Zusammensetzung nicht genau festgestellt.

Phosphorigsaures Zink, $2ZnHPO_3 + 5H_2O$, entsteht beim Neutralisiren einer Lösung von Phosphorchlorür in Wasser mit Zinkoxyd zum Theil schon in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen als krystallinischer Niederschlag, der sein Wasser bei 250^0 verliert, höher erhitzt Wasserstoff entwickelt (der fast frei von Phosphorwasserstoff ist) und Phosphorzink, ZnP, und pyrophosphorsaures Zink hinterlässt (Rammelsberg[8]). Lässt man eine Lösung des Salzes in wässeriger phosphoriger Säure freiwillig verdunsten, so scheiden sich zuerst Krystalle des wasserfreien Salzes $ZnHPO_3$ aus, dann solche condensirter Säuren (2 Abth., S. 411) von der Zusammensetzung $Zn_2H_3P_3O_8 + 2H_2O$, $Zn_3H_5P_5O_{13} + 3H_2O$ und $Zn_2H_9P_5O_{14} + H_2O$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **15**, 129. — [2]) Ebend. **143**, 156. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **145**, 57. — [4]) Ebend. **143**, 256. — [5]) Ebend. **65**, 152. — [6]) Ebend. **15**, 129. — [7]) Pogg. Ann. **78**, 350. — [8]) Pogg. Ann. **132**, 481.

Unterphosphorigsaures Zink. — Durch Abdampfen einer Lösung von Zink in der erwärmten Säure erhält man nach Wurtz[1]) luftbeständige, rhomboëdrische Krystalle von der Zusammensetzung: $Zn(H_2PO_2)_2 + H_2O$, durch freiwilliges Verdunsten reguläre Octaëder des Salzes $Zn(H_2PO_2)_2 + 6H_2O$.

Arsenigsaures Zink, $Zn_3(AsO_2)_2$, fällt als anfangs voluminöser, nach und nach krystallinischer und perlglänzender Niederschlag beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Zinkvitriol und Salmiak mit einer gesättigten Lösung von arseniger Säure (Bloxam[2]).

Arsensaures Zink. — Ein basisches Salz, $4ZnO, As_2O_5 + H_2O$ oder $Zn_2{OH \atop (AsO_4)}$, findet sich in der Natur als Adamin in honiggelben oder violetten, rhombischen Krystallen vom specif. Gewichte 4·338 (Friedel[3]). Das neutrale Salz, $Zn_3(AsO_4)_2 + 3H_2O$, entsteht durch Fällung von Zinkvitriol mit neutralem arsensaurem Natrium als gallertartiger Niederschlag, welcher sein Krystallwasser erst beim Glühen verliert (Salkowski[4]). In der Natur findet sich das Salz mit 8 Mol. Wasser als Köttigit auf der Kobaltgrube Daniel bei Schneeberg. Das Zinkoxyd ist theilweise durch Kobaltoxydul und Nickeloxydul vertreten (Köttig[5]). Durch Fällen von Zinkvitriol mit einfachsaurem arsensaurem Natrium entsteht nach Salkowski ein amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung $5ZnO, 2As_2O_5 + 5H_2O$, durch arsensaures Ammonium und 8- bis 14tägiges Digeriren bei 100⁰ nach Debray[6]) ein krystallinischer Niederschlag des einfach sauren Salzes, $ZnHAsO_4 + H_2O$. Letzteres Salz entsteht nach Demel[7]) auch beim Auflösen von Zinkoxyd in wässeriger Arsensäure und Abdampfen zur Syrupsconsistenz nach längerem Stehen in kleinen Tafeln oder Nadeln, die beim Behandeln mit kaltem oder heissem Wasser Arsensäure abgeben und in das Salz $5ZnO, 2As_2O_5 + 5H_2O$ übergehen. Versetzt man eine Lösung von Chlorzink und Salmiak mit einem Gemische von Ammoniak und arsensaurem Kalium, so entsteht ein weisser Niederschlag des Salzes $2NH_3, 3ZnO, As_2O_5 + 3H_2O$ (Bette[8]). Ein Metaarseniat, $Zn(AsO_3)_2$, scheint beim Eindampfen der Lösung von Zinkoxyd in Arsensäure und Erhitzen des Rückstandes auf 200⁰ als schwerlösliche Masse zu entstehen (Salkowski[9]).

Antimonsaures Zink wird durch Zusatz von antimonsaurem Kalium im Ueberschusse zu einer Lösung von Zinkvitriol bei gewöhnlicher Temperatur als krystallinischer, beim Erhitzen als amorpher Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung nicht näher bekannt ist (Berzelius, Heffter[10]).

Borsaures Zink. — In der Lösung des Zinkvitriols bringt Boraxlösung einen weissen Niederschlag hervor, der unausgewaschen im Wesentlichen neutrales Salz ist, welchem Wasser beim Auswaschen eine bedeutende Menge Borsäure entzieht, so dass eine Verbindung hinterbleibt, die nahezu die Zusammensetzung: $9ZnO, 4B_2O_3, 9H_2O$ besitzt (H. Rose).

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) **16**, 195; Ann. Chem. Pharm. **58**, 53. — [2]) Chem. Soc. J. **15**, 281. — [3]) Bull. soc. chim [2] **5**, 433. — [4]) J. pr. Chem. **104**, 162. — [5]) Ebend. **48**, 183. — [6]) Bull. soc. chim. [2] **2**, 14. — [7]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1279; Salkowski, daselbst 1446. — [8]) Ann. Chem. Pharm. **15**, 141. — [9]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1446. — [10]) Pogg. Ann. **86**, 418.

Kohlensaures Zink. — Das neutrale Salz, $ZnCO_3$ (in 100: $ZnO = 64{\cdot}8$, $CO_2 = 35{\cdot}2$), kommt in der Natur vor, bisweilen hexagonal krystallisirt (Zinkspath, Galmei, S. 764). Es ist das zur Gewinnung des Zinks am häufigsten benutzte Zinkerz und hat das specifische Gewicht 4·42. Die Zinkblüthe, welche sich vom Zinkspath dadurch unterscheidet, dass sie beim Erhitzen Wasser ausgibt, entspricht, nach Smithson, der Formel $ZnCO_3, 2Zn(OH)_2 + H_2O$ (in 100: $ZnO = 71{\cdot}2$, $CO_2 = 12{\cdot}9$, $H_2O = 15{\cdot}9$), ist also drittel-kohlensaures Zinkoxyd. Eine ähnliche Verbindung erhielt Wöhler [1]) aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Natronlauge beim Stehen an der Luft, wobei sie sich in Folge der Anziehung von Kohlensäure in kleinen, glänzenden Krystallen ausschied.

Die Niederschläge, welche durch neutrale kohlensaure Alkalien in den Lösungen der Zinksalze hervorgebracht werden, sind sämmtlich basische Salze, das heisst Verbindungen von kohlensaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat. Das Verhältniss zwischen Kohlensäuresalz und Hydrat ist sehr verschieden, je nach der Concentration der Lösungen, der Temperatur bei der Fällung und je nachdem die kohlensauren Alkalien im Ueberschusse angewandt werden oder nicht. Auch ändert sich das Verhältniss beim Trocknen, indem das Wasser Kohlensäure austreibt. Wir haben darüber eine ausführliche Arbeit von H. Rose [2]), aus welcher nur das Folgende hier mitgetheilt werden mag.

Bei Anwendung concentrirter Lösungen gleicher Molecüle von kohlensaurem Natrium und schwefelsaurem Zink bildet sich in der Kälte vorzugsweise die Verbindung $2ZnCO_3, 3Zn(OH)_2 + 4H_2O$; bei Anwendung verdünnter Lösungen die Verbindung $ZnCO_3, Zn(OH)_2, ZnO$. Beim Trocknen der Niederschläge in höherer Temperatur (100° C.) ändert sich die Zusammensetzung. Aus sehr verdünnten heissen Lösungen wurden Niederschläge erhalten, die der letzteren Verbindung sich näherten.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von kohlensaurem Natrium und kalter Fällung resultirte die Verbindung $4ZnCO_3, 7Zn(OH)_2 + 7H_2O$, welche bei 100° C. getrocknet zu $5ZnCO_3, 9Zn(OH)_2$ ward. Etwas warm gefällt und bei 100° C. getrocknet, wurde als Resultat wiederholter Darstellungen im Grossen die Verbindung $ZnCO_3, Zn(OH)_2$ oder $CO_3(ZnOH)_2$ erhalten.

Mohr gibt an, dass der auf die Weise, wie es oben bei Zinkoxyd angegeben ist, dargestellte Niederschlag die Verbindung $2ZnCO_3, 3Zn(OH)_2$ sei, und Lefort [3]) erhielt aus kochenden Lösungen gleicher Molecüle Zinkalz und kohlensauren Natriums constant die Verbindung $3ZnCO_3, 5Zn(OH)_2 + H_2O$.

Mittelst überschüssigen zweifach kohlensauren Kaliums und bei kalter Fällung erhielt H. Rose die Verbindung $2ZnCO_3 + 3H_2O$, also neutrales wasserhaltiges Salz, welche ausgewaschen und an der Luft getrocknet zu $4ZnCO_3 + 5H_2O$ ward und in höherer Temperatur immer mehr Wasser entliess. Auch Schindler hatte schon früher auf diese Weise das neutrale Salz erhalten. Aeltere Arbeiten über kohlensaures Zink sind von Schindler [4]) und von Wackenroder [5]).

---

[1]) Pogg. Ann. 28, 615. — [2]) Ebend. 85, 107; Ann. Chem. Pharm. 84, 210. — [3]) Pharm. Centralbl. f. 1874, 446. — [4]) Pharm. Centralbl. f. 1832, 166. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 2, 151; vergl. auch Berzelius, Jahresber. 12, 150; 15, 181; ferner Lefort, a. a. O.

Kohlensaures Zink-Ammoniak. Tröpfelt man Chlorzinklösung in Ammoniakflüssigkeit und setzt man dann zu der ammoniakalischen Flüssigkeit kohlensaures Ammonium, so scheiden sich beim Verdunsten des Ammoniaks sternförmig gruppirte Krystalle der Verbindung aus (Wöhler[1]). Sie sind unlöslich in Wasser, riechen nach Ammoniak, zerfallen zu einem Pulver, das beim Erhitzen Ammoniak und Wasser ausgibt. — Aus einer Auflösung von kohlensaurem Zink in kohlensaurem Ammonium erhielt Favre[2]) bei sehr langsamem Verdunsten rectanguläre Prismen oder sternförmig gruppirte Nadeln, welche der Formel $ZnCO_3 + NH_3$ entsprachen. Durch Wasser wird das Salz zerlegt, an der Luft bleibt es unverändert, beim Erhitzen kann man daraus ein Sublimat von carbaminsaurem Ammonium, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{ONH_4}$, erhalten.

Kohlensaures Zink-Natrium. Metallisches Zink löst sich beim Kochen in einer Auflösung von kohlensaurem Natrium unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Nach einigen Tagen setzt sich das Doppelsalz auf dem ungelösten Zinke in kleinen, farblosen, glänzenden, harten, in Wasser unlöslichen Tetraëdern und Octaëdern ab, aus denen Wasser nach dem Glühen kohlensaures Natrium auszieht (Wöhler[3]). Auch Deville[4]) erhielt nach einem, bei dem Magnesiumsalze (S. 753) beschriebenen Verfahren ein Doppelsalz von kohlensaurem Zink mit kohlensaurem Natrium, der Formel $3Na_2CO_3 + 8ZnCO_3 + 8H_2O$ entsprechend, und meint, dass dasselbe möglicherweise mit dem Wöhler'schen Salze identisch sei.

Kohlensaures Zink-Kalium. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in Kalilauge soll, nach Kane, wenn sie aus der Luft Kohlensäure aufnimmt, das Doppelsalz $K_2CO_3, ZnCO_3 + 2H_2O$ als weisses Pulver absetzen. Beim gelinden Erhitzen soll dasselbe die basische Verbindung $3K_2CO_3 + 3ZnO, CO_2$ hinterlassen, der Wasser 2 Mol. kohlensaures Kalium entzieht, so dass $K_2CO_3 + 3ZnO, CO_2$ bleibt (Berzelius' Lehrbuch). Deville erhielt das Doppelsalz $6ZnCO_3, 4K_2CO_3 + 8H_2O$ (siehe vorhergehendes Salz).

Cyanzink (Zinkcyanid), $ZnCy_2$ oder $Zn(CN)_2$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Das Vereinigungsstreben des Zinks und Cyans ist bedeutend. Zinkoxyd mit wässeriger Blausäure digerirt, verwandelt sich in Cyanzink. — Aus den Auflösungen der Zinksalze mit stärkeren Säuren fällt wässerige Blausäure kein Cyanzink, weil dasselbe von diesen Säuren gelöst, das heisst, zersetzt wird, aber aus einer Auflösung von essigsaurem Zink, oder, was dasselbe ist, einer mit essigsaurem Alkali vermischten Lösung von schwefelsaurem Zink schlägt wässerige Blausäure Cyanzink nieder (Wöhler, Oppermann[5]). Da selbst die freie Essigsäure etwas auflösend auf das Cyanid wirkt, so kann man dieselbe, bei der Bereitung des Präparats nach diesem Verfahren, durch Alkali abstumpfen. — Durch die löslichen Cyanide, z. B. durch Cyankalium oder Cyanammonium, wird Cyanzink aus allen Zinksalzlösungen niedergeschlagen; es ist indess wahrscheinlich, dass der so entstandene Niederschlag stets geringe Mengen jener Cyanide enthält. Bette[6]) fällt zur Darstellung der Verbindung,

---

[1]) Pogg. Ann. **28**, 616. — [2]) Pharm. Centralbl. f. 1844, 441. — [3]) Pogg. Ann. **28**, 616. — [4]) Ann. chim. phys. [3] **33**, 101. — [5]) Jahresber. f. Chem. 1860, 226. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **31**, 214.

welche als Medicament angewandt worden ist, eine Lösung von 18 Thln. reinem schwefelsaurem Zink in 48 Thln. Wasser mit einer Auflösung von Cyanammonium, die man durch Destillation von 17 Thln. Blutlaugensalz, 17 Thln. Schwefelsäure, 32 Thln. Wasser und Auffangen des Destillats in einer Vorlage, worin 24 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0·97 specifischem Gewichte und 8 Thle. Wasser befindlich sind, erhalten hat.

Das Cyanzink verflüchtigt sich, nach Rammelsberg, beim Erhitzen in sehr hoher Temperatur zum Theil (bis 25 Proc.), und der bleibende schwarze Rückstand hat noch die Zusammensetzung des Cyanzinks (Paracyanzink). Säuren lösen es unter Freiwerden von Blausäure, auch Alkalien nehmen es auf, indem Doppelcyanüre und Verbindungen von Zinkoxyd mit den Alkalien entstehen. Mit den löslichen Cyaniden geht es lösliche Verbindungen ein. Säuren scheiden aus diesen zuerst Cyanzink, indem sie nur das alkalische Cyanür zerlegen, in grösseren Mengen zugesetzt, lösen sie aber auch das Cyanzink, das heisst, zersetzen sie auch dies.

Die Lösung des Cyanzinks in Ammoniakflüssigkeit gibt, nach Corriol und Berthemot[1]), beim Verdampfen rhombische Prismen, welche an der Luft verwittern und durch Wasser, unter Abscheidung von Cyanzink, theilweise zersetzt werden, also wahrscheinlich Cyanzink-Ammoniak sind. Unter Ausschluss der Luft erhitzt, geben sie Cyanammonium mit Zurücklassung eines cyanhaltigen Rückstandes. Bei Luftzutritt geglüht, hinterlassen sie Zinkoxyd. Gmelin führt die Verbindung als Cyanzink-Ammonium (Ammonium-Zinkcyanür) auf und hält sie für identisch mit der durch Auflösen von Cyanzink in Cyanammonium und Verdampfen resultirenden Verbindung.

Kalium-Zinkcyanid (Cyanzink-Kalium), $ZnCy_2, 2KCy$. — Zur Darstellung dieser, von L. Gmelin entdeckten Verbindung löst man Cyanzink in Cyankaliumlösung, oder Zinkoxyd (auch kohlensaures Zink) in einer mit Blausäure versetzten Lösung von Cyankalium oder kohlensaurem Kalium. Das Verhältniss muss ein solches sein, dass die Flüssigkeit nur schwach nach Blausäure riecht und kaum alkalisch reagirt; man kann 40 Thle. (1 Aeq.) Zinkoxyd und 69 Thle. (1 Aeq.) kohlensaures Kalium in Wasser bringen und unter häufigem Umschütteln so lange Blausäure zusetzen, bis der Geruch derselben nicht mehr verschwindet und das Oxyd gelöst ist. Auch frisch gefälltes Schwefelzink ist in wässerigem Cyan-Kalium löslich (Fresenius, Haidlen[2]).

Aus der auf die eine oder andere Weise entstandenen Lösung scheidet sich das Salz, beim Verdunsten derselben, in bald wasserhellen, bald trüben wasserfreien Octaëdern aus. Es ist luftbeständig, leicht löslich im Wasser; die Lösung, welche etwas alkalisch reagirt, riecht nach Blausäure; Säuren fällen daraus erst Cyanzink, ein Ueberschuss derselben löst aber auch dies auf. Nach Rodgers[3]) fällt Weinsäure aus der Lösung des Salzes Weinstein, so dass also wohl eine Verbindung, $ZnCy_2, 2HCy$, gelöst bleiben muss. Schwefelwasserstoff schlägt aus der Lösung des Salzes nur wenig Schwefelzink nieder (Gmelin), Schwefelnatrium fällt dagegen alles Zink als Schwefelzink aus (Wöhler[4]). Auf diese Eigenschaft ist eine Methode

[1]) J. de Pharm. 16, 444. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 43, 134. — [3]) The London and Edinburgh philos. Magaz. and Journ. of Science, 4, 91. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 89, 376.

zur Trennung von Zink und Nickel gegründet. In Metallsalzlösungen entstehen durch die Lösung des Salzes häufig Niederschläge, welche Verbindungen oder Gemenge von Cyanzink mit anderen Cyaniden sind. Der in Kobaltsalzlösungen erzeugte Niederschlag ist ziegelroth, der in Nickelsalzlösungen hervorgebrachte grauweiss (Gmelin). Aus Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Thonerdelösungen wird aber, unter Entweichen von Blausäure, nur Oxydhydrat gefällt. — Eine Lösung von Cyankalium löst metallisches Zink unter Wasserstoffentwickelung auf.

Natrium-Zinkcyanid (Cyanzink-Natrium). — Die Verbindung $2\,NaCy, 2\,ZnCy_2 + 5\,H_2O$ schiesst aus der concentrirten Lösung in weissen, glänzenden Blättchen an, welche bei 200° C. wasserfrei werden. Die Lösung wird wie die des Kaliumsalzes erhalten (Rammelsberg [1]).

Baryum-Zinkcyanid (Cyanzink-Baryum), $BaCy_2, 2\,ZnCy_2$, wird durch Fällen einer Auflösung von essigsaurem Baryum mit einer Lösung von Kalium-Zinkcyanid als weisser, in Wasser schwer löslicher, pulveriger Niederschlag erhalten (Rammelsberg, a. a. O.). Samselius [2]) gibt an, dass bei der Fällung Blausäure frei werde und dass der Niederschlag eine Verbindung von Baryt mit Cyanzink sei. Nach Weselsky [3]) erhält man das Salz, $BaCy_2, ZnCy_2 + 2\,H_2O$, aus Zinkvitriol, Baryumcarbonat und Blausäure in grossen Krystallen, die sich an der Luft allmälig mit Baryumcarbonat bedecken.

Ferrocyanzink, Zn_2FeCy_6. — Der weisse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in der Lösung eines Zinksalzes hervorbringt, ist diese Verbindung, nach Schindler [4]) 3 Mol., nach Wyrubow [5]) 4 Mol. Wasser enthaltend. Das Blutlaugensalz darf nicht im Ueberschusse vorhanden sein, weil sonst davon in den Niederschlag eingeht. Man mischt die kochenden Lösungen von 60 Thln. (1 Aeq.) Blutlaugensalz und 83 Thln. (2 Aeq.) Zinkvitriol und wäscht aus (Schindler). Um das Eingehen von Blutlaugensalz in den Niederschlag zu vermeiden, empfiehlt Berzelius die Ferrocyanwasserstoffsäure zur Bereitung desselben. Verdünnte Säuren wirken nur wenig auf die Verbindung, auch nicht Ammoniakflüssigkeit. — Nach Mosander ist der durch (überschüssiges?) Blutlaugensalz in Zinklösungen entstehende schleimige Niederschlag $K_4FeCy_6, 3\,Zn_2FeCy_6 + 12\,H_2O$.

Ferrocyanzink-Ammoniak. — In der verdünnten Lösung eines Zinksalzes, welche mit Ammoniakflüssigkeit bis zum Wiederauflösen des anfangs entstandenen Niederschlages vermischt worden ist, entsteht auf Zusatz von Blutlaugensalz nach einigen Augenblicken ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher nach Bunsen [6]) $Zn_2FeCy_6 + 3\,H_3N + 2\,H_2O$ ist. Er verträgt eine Temperatur von 100° C., ohne zersetzt zu werden; in höherer Temperatur gibt er Wasser und Cyanammonium.

Ferricyanzink, $Zn_3(FeCy_6)_2$, entsteht als bräunlich-gelber Niederschlag beim Zusatz von rothem Blutlaugensalz zu einer Zinksalzlösung. Löst sich leicht in Ammoniak- und Ammoniumsalzen (Gmelin, Wittstein).

---

[1]) Pogg. Ann. **42**, 112. — [2]) Berz. Jahresber. **20**, 152. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. **2**, 589. — [4]) Magaz. d. Pharm. **36**, 71. — [5]) Ann. chim. phys. [5] **8**, 485. — [6]) Pogg. Ann. **34**, 136.

Sulfocyansaures Zink, Rhodanzink, $Zn(SCN)_2$. — Das Salz ist in Wasser und Weingeist löslich und kann durch Sättigen von Rhodanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Zink und Abdampfen der Lösung erhalten werden. Die Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit gibt, wenn sie unter bisweiligem Ersetzen des verflüchtigten Ammoniaks verdampft wird, beim Erkalten glänzende, rhombische Prismen von Rhodanzink-Ammoniak, $Zn(SCN)_2, 2NH_3$. Sie werden durch Wasser zersetzt (Meitzendorff[1]), Fleischer[2]).

Nitroprussianzink (Zinknitroprussid). — Nitroprussidnatrium gibt mit einer Zinksalzlösung einen lachsrothen Niederschlag, der wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich ist (Playfair[3]).

Kieselsaures Zink, Zn_2SiO_4. — Wasserfrei findet sich das Salz in der Natur als Willemit oder Troostit in Rhomboëdern vom specifischen Gewichte 4·0 bis 4·2 und lässt sich so auch künstlich durch Einwirkung von Fluorsilicum auf Zinkoxyd, oder durch Erhitzen von Fluorzink und Kieselsäure bis nahezu zur Weissgluth in hexagonalen Prismen erhalten (Deville[4]). Mit 1 Mol. Krystallwasser, $(Zn_2SiO_4 + H_2O)$, findet es sich in der Natur als Zinkglas oder Kieselzinkerz in rhombischen, farblosen oder lichtgefärbten Krystallen.

Fluorsiliciumzink, $ZnSiFl_6 + 6H_2O$, wird durch starkes Abdampfen einer Lösung von Zinkoxyd in Kieselflusssäure in wasserhellen, luftbeständigen, hexagonalen Säulen erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Specifisches Gewicht 2·104 (Topsoë).

Das Fluortitanzink, $ZnTiFl_6 + 6H_2O$, krystallisirt hexagonal (Marignac[5]) und ist isomorph mit der entsprechenden Siliciumverbindung.

Chromsaures Zink. — Digerirt man kohlensaures Zink mit sehr überschüssiger schwefelsäurehaltiger Chromsäure, so resultirt eine Lösung, welche beim Verdampfen gelbe Krystalle von der Form des Zinkvitriols liefert. Sie wurden früher von Kopp[6]) für das neutrale, dem Zinkvitriole entsprechende chromsaure Zink gehalten, sind aber nach späteren Untersuchungen von Kopp[7]) ein Zinkvitriol, in welchem ein Theil des schwefelsauren Zinks durch chromsaures Zink vertreten ist.

In der Auflösung eines Zinksalzes bringt eine Auflösung von neutralem chromsaurem Kalium einen hell citronengelben Niederschlag von basischem Salze hervor, der sehr gut, wie das chromsaure Blei, als Malerfarbe benutzt werden kann und dies häufig ebenso zu ersetzen vermag, wie Zinkweiss das Bleiweiss (Zinkgelb). Er verwandelt sich bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit in ein Doppelsalz (siehe unten chromsaures Zink-Kalium). — Bringt man kohlensaures Zink in eine Auflösung von Chromsäure, so entsteht ebenfalls ein basisches, krystallinisches, unlösliches Salz, der Formel $4ZnO, CrO_3 + 5H_2O$ oder nach Prüssen und Philippona[8]) der Formel $4ZnO, 2CrO_3, 3H_2O$ entsprechend. Dasselbe löst sich in kochender überschüssiger Chromsäure; die Lösung gibt keine Krystalle, sie enthält vielleicht $2ZnO, 3CrO_3$ (Malaguti und Sarzeau[9]).

---

[1]) Pogg. Ann. **56**, 63. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 233. — [3]) J. pr. Chem. **50**, 36. — [4]) Compt. rend. **52**, 1304. — [5]) Ann. chim. phys. (3) **60**, 304. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **42**, 97. — [7]) Daselbst **57**, 386. — [8]) Ann. Chem. Pharm. **149**, 92. — [9]) Ann. chim. phys. (3) **9**, 431.

Von Ammoniakflüssigkeit wird das basische Salz, $4\,ZnO, CrO_3 + 5\,H_2O$, nur sehr langsam und schwierig aufgenommen. Durch Vermischen der Lösung mit Alkohol, bis zur anfangenden Ausscheidung eines Niederschlages, Einleiten von Ammoniak u. s. w. verwandelt sich die Lösung endlich in einen Brei von cubischen Krystallen, welche chromsaures Zink-Ammoniak sind, $ZnCrO_4, 4\,NH_3 + 5\,H_2O$. Sie können durch Abwaschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden, verwittern an der Luft, entwickeln Ammoniak und zerfallen im Wasser in basisches chromsaures Zink und chromsaures Ammonium. — Behandelt man den Niederschlag, welcher durch neutrales Kaliumchromat in einer Zinklösung hervorgebracht wird, mit Ammoniak und Alkohol in der eben angegebenen Weise, so erhält man nach Bieler [1]) quadratische Tafeln des Salzes $ZnCrO_4, 4\,NH_3 + 3\,H_2O$. Aus der Lösung des sauren Salzes erhält man nach Malaguti und Sarzeau eine Ammoniakverbindung, $2\,ZnO, 3\,CrO_3, 10\,NH_3 + 10\,H_2O$, in Farnkraut ähnlich vereinigten Nadeln.

Chromsaures Zink-Kalium. Der beim Vermischen der Lösung von neutralem chromsaurem Kalium und Zinkvitriol entstehende Niederschlag (siehe chromsaures Zink), verwandelt sich, wenn er 24 Stunden in der Flüssigkeit bleibt, in das obige Doppelsalz. Dasselbe ist ein pomeranzengelbes Pulver, löst sich wenig in Wasser und hinterlässt beim Glühen einen braunen Rückstand, aus welchem Wasser einfach chromsaures Kalium aufnimmt mit Zurücklassung von violettem Chromoxyd-Zinkoxyd (Wöhler [2]). Nach Prüssen nnd Philippona hat es die Zusammensetzung $K_2O, 5\,ZnO, 4\,CrO_3 + 6\,H_2O$, nach Freese [3]) $K_2O, 4\,ZnO, 3\,CrO_3 + 3\,H_2O$, und geht bei längerem Kochen mit Wasser in dichromsaures Kalium und das basische Salz, $4\,ZnO, CrO_3 + 3\,H_2O$, über.

Molybdänsaures Zink, $ZnMoO_4$, wird in mikroskopischen Nadeln beim Zusammenschmelzen von 2 Thln. molybdänsaurem Natrium, 3 Thln. Chlorzink und 6 Thln. Kochsalz und Auskochen mit Wasser erhalten (Schultze [4]). Durch Kochen von 1 Mol. Zinkoxyd mit 4 Mol. Molybdänsäure wird eine Flüssigkeit erhalten, die beim freiwilligen Verdunsten seidenglänzende Nadeln des Salzes $ZnMo_3O_{10} + 10\,H_2O$, beim raschen Verdampfen einzelner Tropfen auf einer Glasplatte ein blaugrünes Gummi von der Zusammensetzung $ZnMo_4O_{13} + 8\,H_2O$ liefert [5]).

Eine Ammoniakverbindung erhielt Sonnenschein [6]) beim Digeriren von Zinkoxyd mit ammoniakalischem molybdänsaurem Ammonium in seidenglänzenden Krystallen von der Zusammensetzung: $ZnMoO_4, 2\,NH_3 + H_2O$.

Wolframsaures Zink. Das neutrale Salz $ZnWO_4$ ist von Geuther und Forsberg [7]) durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natrium, 2 Thln. Chlorzink und 2 Thln. Kochsalz und Auskochen der Schmelze mit Wasser in quadratischen Säulen erhalten. Zettnow [8]) hält das Salz für rhombisch. Das metawolframsaure Zink wird durch Wechselzersetzung zwischen metawolframsaurem Baryum und Zinkvitriol in leichtlöslichen Krystallen von der Zusammensetzung $ZnW_4O_{13} + 10\,H_2O$ erhalten [9]). Ein Ammoniumdoppelsalz, $(NH_4)_2Zn_2W_7O_{24} + 13\,H_2O$,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 151, 223. — [2]) Berzel. Jahresber. 12, 95 u. 120. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 2, 478. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 126, 49. — [5]) Ullik, Wien. Akad. Ber. 55, [2] 767. — [6]) J. pr. Chem. 53, 339. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 120, 270. — [8]) Pogg. Ann. 130, 240. — [9]) Scheibler, J. pr. Chem. 83, 273.

entsteht in kleinen, schneeweissen Nadeln durch Fällen von Zinkvitriol mit dem wolframsauren Ammonium $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6H_2O$ und ist auch in kochendem Wasser wenig löslich (Lotz[1]).

Uransaures und vanadinsaures Zink sind nur wenig bekannt. Berzelius beschreibt ein einfach vanadinsaures Zink als weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, ein zweifachsaures Salz als durchsichtige, pomeranzengelbe, in Wasser lösliche Krystalle.

Fluortantalzink, $ZnTaFl_7 + 7H_2O$, wird durch Verdampfen einer Lösung von Zinkoxyd und Tantalsäure in Flusssäure über Schwefelsäure in rhombischen, sehr zerfliesslichen Tafeln erhalten[2]). Verfährt man in ähnlicher Weise unter Anwendung von Niobsäure, so erhält man die Doppelverbindung: $ZnFl_2, NiOFl_3 + 6H_2O$ in hexagonalen Krystallen (Marignac[3]).

Zink und Schwefel.

Schwefelzink.

Formel: ZnS. — Moleculargewicht = 97. — In 100: Zn = 67, S = 33.

Das Schwefelzink kommt in der Natur vor und führt den mineralogischen Namen Zinkblende. Dieselbe ist gelb bis dunkelbraun, krystallisirt in Formen, welche dem regulären Systeme angehören (tetraëdrisch-hemiëdrisch) und hat das specifische Gewicht 3·9 bis 4. Sie enthält fast stets Schwefeleisen und zwar um so mehr, je dunkler ihre Farbe ist; auch Schwefelcadmium fehlt wohl selten. Die Blende kommt auch in hexagonalen Formen als strahlige Blende von Przibram und Albergaria Velha in Portugal (Breithaupt[4]) und als Wurtzit von Oruro in Brasilien (Friedel[5]) vor, ist also dimorph.

Genth erkannte unter den Producten des Kupferschieferhüttenprocesses von der Friedrichshütte bei Riechelsdorf blätterig krystallinische, rauchgraue bis graulichschwarze, demantglänzende Massen von 3·78 specifischem Gewicht als Zinkblende.

Zink und Schwefel schmelzen nicht zu Schwefelzink zusammen; der Schwefel verdampft, ehe sich das Vereinigungsstreben der beiden Elemente äussert. Wenn man aber Zinkspähne mit Zinnober in einer Retorte rasch und stark erhitzt, so entsteht Schwefelzink unter einer Detonation, wie sie beim Erhitzen von brennbaren Körpern mit Salpeter stattfindet, und das Quecksilber destillirt über. Ebenso detonirt das Zink heftig, wenn man es, gefeilt oder in Spähnen, mit Kaliumpolysulfid erhitzt (Berzelius). — Beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel, sowie von Zinkoxyd in einem Strome Schwefelwasserstoff entsteht Schwefelzink, auch bildet sich dasselbe

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 91, 49. — [2]) Marignac, Ann. chim. phys. (4) 9, 249. — [3]) Ebend. 8, 41. — [4]) Jahrb. Min. 1862, 483. — [5]) Compt. rend. 52, 983.

beim Glühen von trocknem schwefelsaurem Zink mit Schwefel und mit Kohle, aber die Zersetzung ist hier unvollständig. Interessant ist es, dass sich auch durch wiederholtes Zusammenpressen von Zink und Schwefel Schwefelzink darstellen lässt (Spring[1]).

Das Verhalten der Zinksalzlösungen gegen Schwefelwasserstoff ist schon oben besprochen worden. Aus den Lösungen der Salze mit starken Säuren schlägt Schwefelwasserstoff nur einen Theil des Zinks als Schwefelzink nieder, die dann frei gewordene Säure verhindert die weitere Fällung; nach Zusatz von essigsaurem Alkali oder aus der Lösung des Essigsäuresalzes erfolgt aber vollständige Fällung, eben so scheiden die auflöslichen Sulfurete und Sulfhydrate das Zink vollständig als Schwefelzink ab.

Das gefällte Schwefelzink ist weiss, leicht löslich in den stärkeren Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und enthält stets Wasser. Schindler erhielt durch sehr langsame Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine zum Theil schon gefällte Lösung von Zinkvitriol gelbliche, rhombische Blättchen, welche die Zusammensetzung $ZnS + H_2O$ besassen. Der durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag, bei 100° getrocknet, hat, nach Geiger und Reimann[2]), die Zusammensetzung $2 ZnS + H_2O$, der durch Schwefelammonium gefällte und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknete, nach Souchay[3]) $3 ZnS + 2 H_2O$. Durch Erhitzen wird das Schwefelzink gelblich und diese Farbe besitzt auch das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelzink. Völlig frei von Wasser und Oxyd kann es nur durch Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas erhalten werden. Die Zinkblende, das krystallisirte Schwefelzink, wird von Säuren nur schwierig angegriffen, auch durch Rösten und wenn sie feingepulvert ist, nur sehr langsam zersetzt. Schmelzender Salpeter oxydirt sie leicht und völlig.

Nach T. L. Phipson[4]) nimmt durch Schwefelbaryum aus Zinksulfat gefälltes Schwefelzink im Lichte eine schiefergraue Farbe an, die im Dunkeln wieder verschwindet. Es rührt dies nach ihm von dem Vorhandensein eines neuen Elementes, des Actiniums[5]), her, dessen Oxyd durch Behandeln des gefällten Schwefelzinks mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünnter Salzsäure, Lösen des Rückstandes in Königswasser und Ausfällen mit überschüssiger Natronlauge erhalten wird. Das aus neutraler Lösung gefällte Sufid ist canariengelb und wird im Lichte schwarz.

Ein Fünffach-Schwefelzink, ZnS_5, entsteht, nach Schiff[6]), beim Fällen eines neutralen Zinksalzes mit gelöstem Fünffach-Schwefelkalium als weisser, nach dem Trocknen über Schwefelsäure strohgelber Niederschlag, der von Säuren unter Abscheidung von freiem Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst wird.

Durch Erhitzen von trocknem schwefelsaurem Zink unter Wasserstoffgas erhielt Arfvedson[7]) ein strohgelbes Oxysulfid, ZnO, ZnS.

Ein anderes von der Zusammensetzung $4 ZnS, ZnO$ kommt natürlich als Voltzin vor und bildet Halbkugeln von 3·5 bis 3·8 specifischem Gewicht.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1883, 1000. — [2]) Mag. Pharm. **31**, 178. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **7**, 78. — [4]) Chem. News **43**, 283; **44**, 73, 138, 191; **45**, 61; Compt. rend. **93**, 387; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 526. — [5]) Da die Existenz dieses Elementes doch noch zu unsicher ist, habe ich es nicht als besonderes Metall aufgeführt. Es ist wahrscheinlich zinkhaltiges Cadmium. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 74. — [7]) Pogg. Ann. **1**, 59.

Zink und Selen.

Mit Selen vereinigt sich das Zink beim Zusammenschmelzen nur an der Oberfläche, das Metall erhält einen schwefelgelben Ueberzug; erhitzt man aber Zink in Selendampf, so erfolgt die Vereinigung unter Explosion. Beim Behandeln des erhaltenen citronengelben Selenzinks mit kalter verdünnter Salpetersäure scheidet sich das Selen ab (Berzelius).

Versetzt man wässeriges Selenkalium mit Zinksalzen, so entsteht ein blassrother Niederschlag, der wahrscheinlich aus wasserhaltigem Selenzink besteht (Berzelius).

Zink und Stickstoff.

Durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl erhielt Frankland[1]) Zinkamid, $Zn(NH_2)_2$, als weisses amorphes Pulver:



$$Zn(C_2H_5)_2 + 2\,NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2\,C_2H_6.$$

Es zerfällt mit Wasser sogleich unter Bildung von Zinkhydroxyd und Ammoniak:



$$Zn(NH_2)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,NH_3.$$

Durch Erhitzen auf 200° wird das Zinkamid nicht verändert, wird es aber bis zur Rothgluth erhitzt, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt ein graues Pulver von Zinknitrid oder Stickstoffzink, Zn_3N_2:



$$3\,Zn(NH_2)_2 = Zn_3N_2 + 4\,NH_3.$$

Dasselbe erhitzt sich mit Wasser bis zum Glühen, indem Zinkhydroxyd und Ammoniak entstehen:



$$Zn_3N_2 + 6\,H_2O = 3\,Zn(OH)_2 + 2\,NH_3.$$

Zink und Phosphor.

Ein Phosphorwasserstoff-Zink (Zinkhydrophosphid), $Zn_2H_2P_2$ oder $Zn(PH)$, entsteht nach Drechsel und Finkelstein[2]) durch Einwirkung von trocknem Phosphorwasserstoff auf eine abgekühlte, ätherische Lösung von Zinkäthyl, als weisse, leicht zerreibliche Masse, die in verschlossenen Gefässen haltbar ist, an der Luft oder durch Feuchtigkeit sich jedoch sehr leicht unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt.

Durch Aufwerfen von Phosphorstücken auf schmelzendes Zink entsteht ein bleigraues, metallglänzendes, etwas dehnbares Phosphorzink, das beim Hämmern und Feilen nach Phosphor riecht (Pelletier[3]). Wird

[1]) Phil. Mag. [4] 15, 149. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 4, 352. — [3]) Vergl. Landgrebe, Schw. J. 53, 460.

fein vertheiltes Zink in Phosphordampf erhitzt, so wird dasselbe in eine graue Masse verwandelt, welche sich in Salzsäure leicht löst, ein specifisches Gewicht von 4·76 besitzt und welcher die Formel Zn_3P_2 zukommt (Schrötter[1]). Vigier[2]) stellt die Verbindung dar, indem er destillirtes Zink bis zur beginnenden Destillation im Wasserstoffstrome erhitzt und dann mit dem Wasserstoff Phosphordampf darüber leitet. B. Renault[3]) erhielt in ähnlicher Weise neben dem beschriebenen Phosphorzink noch die Verbindung ZnP_2 in gelben, braunen oder rothen, feinen Krystallnadeln. — Glüht man 6 Thle. Zinkoxyd, 6 Thle. Phosphorsäure und 1 Thl. Kohlenpulver in einer Retorte heftig, so sublimirt ein silberweisses, metallglänzendes Phosphorzink (Berzelius). Hvoslef[4]) fand das auf gleiche Weise aus 2 Aeq. Zinkoxyd, 1 Aeq. Phosphorsäure und 7 Aeq. Kohle dargestellte dunkelstahlgraue, dichte, hie und da krystallinische Sublimat nach der Formel Zn_3P_2 zusammengesetzt. Es entwickelte mit Salzsäure nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. — Erhitzt man Chlorzink gelinde in einem Strome Phosphorwasserstoffgas, so entsteht langsam ein schwärzliches, metallglänzendes Phosphorzink, das beim Behandeln der Masse mit Wasser zurückbleibt und von Salzsäure nicht aufgelöst wird (H. Rose[5]). — Wahrscheinlich dasselbe erhielt Hvoslef (a. a. O.) durch Glühen von Zinkoxyd in einem Strome Phosphorwasserstoffgas. — Beim Erhitzen eines Gemenges von metaphosphorsaurem Natrium und Zinkspänen in einer beschlagenen Glasretorte bis zum Glühen bekam Hvoslef ein aus feinen Nadeln bestehendes, gelbrothes, wolliges Sublimat in geringer Menge, das von Salzsäure nicht angegriffen wurde, beim Erhitzen unter Feuererscheinung Phosphor ausgab und, an der Luft erhitzt, mit weisser, leuchtender Flamme verbrannte. Die geschmolzene Masse in der Retorte mit Salzsäure ausgekocht hinterliess graue, metallglänzende Blättchen, der Formel ZnP_2 entsprechend und sich wie das Sublimat verhaltend. Die Verbindungen des Zinks mit Arsen und Antimon sind S. 819 bei den Legirungen des Zinks beschrieben.

Hüttenmännische Gewinnung des Zinks.

Die wichtigsten Zinkerze sind, wie schon S. 764 angegeben wurde, der Galmei und die Zinkblende. Galmei im engeren Sinne ist kohlensaures Zink, $ZnCO_3$; es wurde früher auch wohl edler Galmei genannt und es gehört dazu der Zinkspath. Als Kieselgalmei, früher gemeiner Galmei, bezeichnet man bisweilen noch jetzt das Kieselzinkerz, $Zn_2SiO_4 + H_2O$. Willemit ist dieselbe Verbindung wasserfrei. Der Galmei kommt vorzugsweise im Uebergangsgebirge auf Gängen vor; in Preussen (Rheinprovinz, Westphalen, in Schlesien in der Trias innerhalb des Muschelkalks), in Belgien, England, im Uebergangskalke, oft begleitet von thonigem Brauneisenstein und Bleiglanz.

Zinkblüthe, wasserhaltiges, basisch kohlensaures Zink, $Zn_3CO_5 + 2H_2O$ (nach Smithson $+ 3H_2O$, S. 796), findet sich nur an einzelnen Orten in beträchtlichen Mengen, z. B. in Santander, Bleiberg und Raibl.

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 1859, 301; vergl. O. Emmerling, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 152. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 129. — [3]) Compt. rend. 76, 283. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 100, 99. — [5]) Pogg. Ann. 24, 335.

Die Zinkblende, ZnS, ist sehr verbreitet. Sie findet sich auf Gängen und Lagern im Urgebirge und Uebergangsgebirge, kommt theils in braunen, aber auch helleren und dunkleren Rhombendodekaëdern vor, theils derb, nierenförmig, traubig. Manche Arten, namentlich die dunkleren, sind durch bedeutenden Gehalt an Schwefeleisen ausgezeichnet.

Rothzinkerz, ZnO, kommt mit Eisenoxyd und Manganoxyd gemengt neben Franklinit, $3(Fe,Zn)O + (Fe,Mn)_2O_3$, hauptsächlich in New-Jersey vor. Beide Erze werden zu Newark auf Zinkweiss und auch auf metallisches Zink verhüttet, während die Destillationsrückstände (Muffelkrätze) zur Eisenfabrikation benutzt werden.

Bei Weitem die grösste Menge von Zink wird aus dem Galmei und der Zinkblende gewonnen. Diese sowohl als der Kieselgalmei wurden früher nur selten zur Verhüttung benutzt, sind aber jetzt, nachdem man gelernt hat, sie durch zweckmässigere und sorgfältigere Abröstung besser für die Metallgewinnung vorzubereiten, sehr wichtige Erze.

Auch verschiedene zinkhaltige Hüttenabfälle finden für die Metallgewinnung Verwendung, so der Gichtschwamm, welcher sich bei Verschmelzung zinkhaltiger Eisenerze mitunter in zolldicken Krusten an der Gicht der Hochöfen ansetzt und im Wesentlichen aus Zinkoxyd, ZnO, besteht, ferner der Ofengalmei, aus den Ofenbrüchen der Bleiöfen, und der zinkhaltige Flugstaub (S. 816).

Hauptfundorte der Zinkerze sind: In Deutschland Tarnowitz (Oberschlesien), Stolberg und Moresnet (Altenberg im Rheinlande), Iserlohn, Altenbühren und Brilon (Westphalen), Wiesloch (Baden), Lahnthal; in Oesterreich Schneeberg (Tyrol), Raibl (Kärnthen) und oberes Innthal; in Belgien Engis und Corphalie; in Frankreich Alais (Gard), Clulus (Ariège) und Figeae (Lot), Pierrefitte (Hautes Pyrenées); in England Insel Man; in Spanien Murcia, Granada, Santander; in Sardinien Iglesias; in Schweden Åmmeborg; in Nordamerika Pennsylvanien, Wisconsin und New-Jersey.

Probiren der Erze. — Die Ermittelung des Zinkgehaltes der Erze kann selbstverständlich auf dem gewöhnlichen analytischen Wege stattfinden, natürlich mit den Abkürzungen, welche bei alleiniger Bestimmung des Zinks zulässig sind. Man behandelt z. B. die Erze mit der passenden Säure (Salzsäure, Salpetersäure), dampft ein, um die Kieselsäure, eventuell das Blei (als schwefelsaures Blei) zu entfernen, weicht den Rückstand in säurehaltigem Wasser auf (Filtriren ist nicht nöthig), neutralisirt, so weit es angeht, gibt essigsaures Natrium hinzu, kocht, um das Eisenoxyd und die Thonerde zu fällen, und filtrirt. Aus dem Filtrate wird dann durch Schwefelwasserstoff Schwefelzink gefällt (Mangan bleibt in Lösung), und dies nach dem Glühen im Wasserstoffstrome gewogen oder in Zinkcarbonat, resp. Zinkoxyd übergeführt.

Schmidt hat angegeben, dass aus geglühtem Galmei durch ein Gemisch von Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammonium der ganze Gehalt an Zinkoxyd ausgezogen werde. Leider haben Versuche von Mohr und Grote dies nicht bestätigt, wie vorauszusehen, da das kieselsaure Zink nicht gelöst werden kann. Wenn man den Galmei mit Salpetersäure (nicht Salzsäure) eindampft, den Rückstand bis zur Verjagung und Zersetzung der Säure erhitzt und dann, fein zerrieben, mit dem fraglichen

Lösungsmittel behandelt, so ist die ungelöst bleibende Menge von Zinkoxyd nur sehr gering und weit geringer, als wenn man das Erhitzen des Rückstandes unterlässt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man, nachdem der grösste Theil des Ammoniaks verjagt ist, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, Schwefelzink. Kommt Mangan vor, so beseitigt man dasselbe zuvor durch Erhitzen der Flüssigkeit mit Mangansuperoxydhydrat. Eine Spur Kupfer wird leicht durch einige Tropfen Schwefelwasserstoffgas entfernt.

Es sind mehrere Wege zur maassanalytischen Bestimmung des Zinks für das Probiren der Zinkerze vorgeschlagen worden. Die zweckmässigste und am meisten angewandte ist die von Schaffner[1]), nach welcher das Zink in ammoniakalischer Lösung durch eine Lösung von Schwefelnatrium gefällt wird.

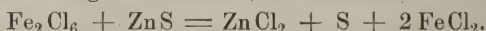
Zur Erkennung der vollständigen Fällung des Zinks, als weisses Schwefelzink, bringt Schaffner ein Paar Tropfen Eisenchloridlösung in die ammoniakalische Zinklösung, und zwar so, dass sich das ausgefällte Eisenoxydhydrat in grösseren, braunrothen Flocken zu Boden senkt. Diese werden nicht eher schwarz, als bis das Zink vollständig abgeschieden ist. Durch einen Versuch ermittelt man, wie viel der Probeflüssigkeit das aus den angewandten Tropfen der Eisenlösung abgeschiedene Eisenoxydhydrat in Anspruch nimmt. Nach Fresenius lässt sich das Ende der Fällung des Zinks auch sehr gut durch mit Bleizuckerlösung getränktes und mit kohlensaurem Ammonium befeuchtetes (oder mit einer alkalischen Bleioxydlösung getränktes und dann getrocknetes) Papier erkennen, auf welches man von Zeit zu Zeit von der Flüssigkeit mit einem Glasstabe drückt. Die Fällung ist beendet, das heisst, es ist ein wenig Schwefelnatrium überschüssig, sobald unmittelbar nach Aufsetzen des Tropfens Schwärzung eintritt. Schott wendet als Bleipapier das geleimte, mit Bleiweissüberzug versehene Papier an, welches unter dem Namen Polkapapier im Handel ist und zur Herstellung von Visitenkarten dient. Künzel und Groll benutzen als Indicator Nickelchlorür, wovon sie einen Tropfen zu dem auf einer Porcellanplatte ausgebreiteten Tropfen der zu prüfenden Zinklösung setzen, ein Verfahren, das auf deutschen und belgischen Hütten häufig benutzt wird. F. Mohr wendet Nitroprussidnatriumpapier, Deus Kobaltchlorürpapier an. Die Probeflüssigkeit bereitet man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Natronlauge und Vermischen der Flüssigkeit mit gleichviel der Lauge. Sie wird so verdünnt, dass jedes Cubikcentimeter 0·01 g Zink anzeigt. Zur Herstellung der Zinklösung von genau bekanntem Gehalt löst man 10 g chemisch reines Zink oder 12·46 g reines Zinkoxyd in Salzsäure, oder 44·153 g trocknen, krystallisirten Zinkvitriol, oder 68·133 g trocknes, krystallisirtes Zink-Kaliumsulfat in Wasser und verdünnt mit Wasser zu 1 l. Jedes Cubikcentimeter entspricht dann 0·01 g Zink. Für jeden Versuch zur Ermittelung des Wirkungswerthes des Schwefelnatriums pipettirt man 30 bis 50 ccm und versetzt mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des gefällten Zinkoxyds. Das Schwefelnatrium erleidet allmälig eine Veränderung, muss deshalb in wohl verschlossener Flasche aufbewahrt und vor jedem Versuche neu titrirt werden. Von den zu prüfenden Erzen nimmt man je

---

[1]) J. pr. Chem. 73, 410.

nach der Reichhaltigkeit derselben 0·5 bis 2 g und bereitet daraus eine gleich verdünnte, reine ammoniakalische Lösung von Zinkoxyd. Zweckmässig verdünnt man dieselbe auf ein bestimmtes Volum, z. B. $^1/_2$ l, und wendet dann einen aliquoten Theil zur Titration an.

Nach Schwarz[1]) wird das, bei der Analyse der Erze auf die eine oder andere Weise erhaltene Schwefelzink, nach sorgfältigem Aussüssen, mit dem Filter in ein Becherglas gebracht, darin mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid übergossen, etwas Salzsäure zugegeben und gelinde im Sandbade erhitzt. Das Schwefelzink zerlegt sich mit dem Eisenchlorid vollständig in Chlorzink, Eisenchlorür und Schwefel:



$$Fe_2Cl_6 + ZnS = ZnCl_2 + S + 2\,FeCl_2.$$

Die Flüssigkeit klärt sich rasch, indem sich der Schwefel zusammenballt. Man filtrirt dann in einen geräumigen Kolben und prüft das Filtrat nach dem Verfahren von Marguerite mit einer titrirten Lösung von übermangsaurem Kalium. Für je 2 Aeq. Eisen hat man 1 Aeq. Zink zu rechnen. Bei einem Versuche mit 0·398 g Galmei verbrauchte Gellhorn 11·4 ccm einer Probeflüssigkeit, von welcher 7·6 ccm 0·100 g Eisen entsprachen. Die 11·4 ccm entsprechen also 0·150 g Eisen. Da, wie gesagt, 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Zinkoxyd anzeigen, so hat man anzusetzen: 56 (2 Aeq. Eisen): 40·50 (1 Aeq. Zinkoxyd) = 0·150 : x, und erhält für x : 0·1085 g Zinkoxyd. Der Galmei enthielt also 27 Procent Zinkoxyd (0·398 : 0·1086 = 100 : 27·2).

Von Galleti ist vorgeschlagen, das Zink mit Ferrocyankaliumlösung zu titriren und diese Methode ist in neuerer Zeit von Fahlberg und von Kieffer weiter ausgebildet worden, ohne dass dieselbe jedoch genaueren Anforderungen zu entsprechen vermag.

Rösten der Erze. — In Schlesien sowohl als auf den Gruben der Vieille-Montagne (Altenberg) bei Aachen unterscheidet man weissen und rothen Galmei oder weisses und rothes Erz, von denen das letztere reicher ist an Eisenoxydhydrat. Die folgenden Analysen zeigen die Zusammensetzung einiger Galmeisorten, wie sie zum Verhütten kommen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Zinkoxyd	58·3	42·0	49·0	42·0	39·0
Eisenoxyd	5·0	18·0	20·0	1·5	17·4
Kieselsäure, Kalk u. Thonerde	14·0	20·0		26·0	13·2
Wasser und Kohlensäure	22·7	20·0	31·0	30·5	30·4

1. Mittlere Zusammensetzung des weissen Galmeis der Vieille-Montagne. 2. Mittlere Zusammensetzung des rothen Galmeis der Vieille-Montagne (Regnault). 3. Weisser dichter Galmei von der Planetgrube bei Tarnowitz in Schlesien. 4. Weisser dichter Galmei von der Scharley-Grube bei Beuthen in Schlesien. 5. Rother dichter Galmei von der Marie-Grube bei Miechowitz in Schlesien. (Die letzteren drei analysirt von Gellhorn[2]).

Die Zusammensetung des Kieselzinkerzes und der Zinkblende zeigen folgende Analysen:

---

[1]) Maassanalysen, vergl. auch Gellhorn, Pharm. Centralbl. 1853, 29. — [2]) Pharm. Centralbl. 1853, 291.

	1.	2.	3.	4.	5.
Zinkoxyd	66·40	66·48	68·66	67·74	72·91
Eisenoxyd	0·22	0·72	—	1·08	0·35
Kieselsäure	24·85	24·94	25·34	23·74	26·90
Kohlensäure	0·31	1·02	0·35	—	—
Wasser	7·49	7·02	7·58	8·31	—

	6.	7.	8.
Zink	64·22	62·62	57 bis 64
Cadmium	Spur	1·78	0·35 „ 0·79
Eisen	1·32	2·20	1·18 „ 5·40
Kupfer	0·72	—	—
Mangan	—	—	—
Blei	0·80	—	—
Schwefel	32·10	32·75	30 bis 34

1. Kieselzinkerz vom Altenberg bei Aachen, nach Monheim. 2. Ebendaher, von Schmidt. 3. Von Tarnowitz, nach Rammelsberg. 4. Von Santander in Spanien, nach Gebsattel und Schneider. 5. Willemit von Busbacherberg bei Stolberg, unweit Aachen. 6. Zinkblende aus Raibl in Kärnthen, schalig, nach Karsten. 7. Aus Przibram in Böhmen, strahlig, nach Löwe. 8. Oberharzer Zinkblenden.

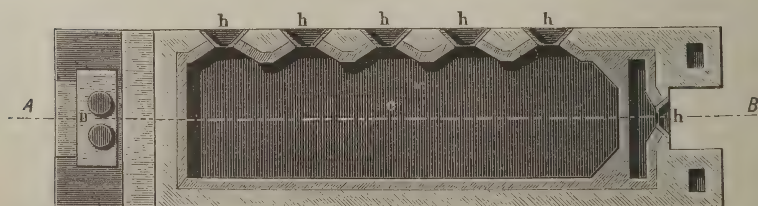
Der den Galmeierzen anhängende Thon fällt ab, wenn dieselben trocknen und längere Zeit an der Luft liegen, wird auch wohl durch Schlämmen entfernt, dann werden die Erze geröstet, um die Kohlensäure und das Hydratwasser auszutreiben. Als Röstapparat für Galmeierze wendet man einen Schacht- oder Flammofen an, je nach der Form, in welcher die Erze der Verhüttung überliefert werden. Stückförmiger Galmei wird gewöhnlich in Schachtöfen, pulverförmiger, Erzklein und Schlieche werden in Flammöfen geröstet. In Moresnet bei Aachen in den Hütten der Altenberger Gesellschaft haben die Röstöfen im Innern einen kreisförmigen, sich nach oben und unten etwas verengernden Querschnitt und auf der Sohle des Schachtes einen 1·05 m hohen Abrutschkegel, der das Röstgut nach vier auf den verschiedenen Seiten angebrachten Ziehöffnungen hinleitet. Aehnliche Oefen werden auch in Oberschlesien angewandt. Die Flammöfen sind entweder mit einfacher oder doppelter über einander liegender Sohle construirt und werden durch besondere, directe Feuerung, früher auch durch die abgehende Hitze der Destilliröfen geheizt.

Viel grössere Schwierigkeit wie das Rösten des Galmeis bietet das der Zinkblende; es bildet sich dabei Zinkoxyd, schweflige Säure und schwefelsaures Zink, welches letztere erst bei hoher Temperatur seine Schwefelsäure vollständig verliert. Unzersetztes schwefelsaures Zink wird aber bei dem nachfolgenden Reductionsprocesse wieder in Schwefelzink verwandelt, wodurch unvermeidliche Metallverluste entstehen. Auch wenn beim Rösten Kohlenpulver zugesetzt wird, bleiben noch 1 bis 2 Proc. Schwefel im Röstgute zurück. Zur möglichst vollständigen Abröstung der Blende ist es am zweckmässigsten, dieselbe pulverförmig oder in Korngrösse von 1 bis 2 ccm anzuwenden, sie einer allmälig gesteigerten, schliesslich hohen Temperatur auszusetzen und durch fleissiges Wenden während des Röstens der Luft eine neue Oberfläche zu bieten. Als Röstöfen dienen vor Allem Flammöfen mit langgestreckter Sohle oder

solche mit rotirendem Herde und feststehenden Krählen, um während des Röstens ein möglichst sorgfältiges Umwenden des Erzes zu erzielen. In neuerer Zeit ist man bemüht gewesen, in ähnlicher Weise wie beim Abrösten von Schwefel- und Kupferkies auch die beim Blenderösten entweichende schweflige Säure nutzbar zu machen und deren schädlichen Einfluss auf die Umgebung der Hütten zu vermeiden. Vor Allem ist die Verwerthung der Röstgase für den Schwefelsäurebetrieb wünschenswerth, welche jetzt auch bei der Blenderöstung allmälig mehr und mehr Eingang findet. Durch die neueren Oefen kann man für die Bleikammern genügend reiche Röstgase mit einem Gehalte von etwa 6 Proc. schwefliger Säure ge-

Fig. 156.

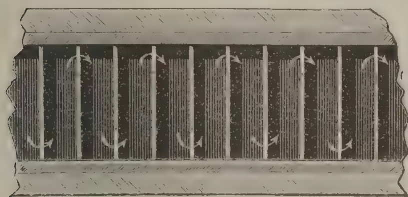
Fig. 157.



winnen, dagegen ist es für die zur Zinkgewinnung nöthige, möglichst vollständige Entschwefelung nothwendig, schliesslich das Rösten durch

directe Erhitzung im Flammofen zu vervollständigen, wobei die letzten Antheile an schwefliger Säure mit den Feuergasen ins Freie entweichen. Die besten Erfolge sind mit dem von Hasenclever und Helbig construirten, in den Figuren 156, 157 und 158 abgebildeten Ofen erzielt worden. Fig. 156 ist ein Längsdurchschnitt nach AB, Fig. 157 Horizontaldurchschnitt nach CD. Die Heizung desselben erfolgt durch einen Gasgenerator k mit Luftzuführung bei m und den Eintragsöffnungen n für das Brennmaterial. Die Feuergase nehmen ihren Weg über den Herd g, umspielen die Muffel c, heizen dann von unten den schrägliegenden Canal b noch so stark, dass der Schmelzpunkt des Antimons (432°) erreicht wird, und entweichen endlich gemeinsam mit der auf dem Herde noch entwickelten schwefligen Säure durch q nach der Esse. a ist der Chargirtrichter zum Aufgeben der Erze, b der Canal, auf dessen unter 43° geneigter Sohle dieselben intermittirend nach der Muffel c herabrutschen. Eine Reihe in 0·5 m Entfernung von einander angebrachte Scheidewände d, welche einige Centimeter von der schrägen Ebene abstehen, bewirken, dass sich das Röstmaterial auf der ganzen Fläche in dünner Schicht ausbreitet; sie sind so aufgestellt, dass, wie Fig. 158 andeutet, abwechselnd auf der einen und auf der anderen Seite Oeffnungen freibleiben und dadurch die aus der Muffel entweichende schweflige Säure auf schlangenförmigem Wege über das Erz streicht und sich anreichert, bis sie endlich aus der letzten Abtheilung e in eine gemauerte Kühlkammer eintritt. Die Bewegung der Erze erfolgt mittelst der hohlen, durch Luft gekühlten Walze f, durch deren Drehung das Erz portionenweise in die Muffel gelangt, während die übrige Masse auf der schiefen Ebene nachrutscht. Das an dem einen Ende der Muffel sich sammelnde Röstgut wird alle zwei Stunden in der Muffel ausgebreitet, allmälig nach dem entgegengesetzten Ende o gezogen und endlich durch eine dort befindliche Oeffnung auf die Herdsohle g gebracht, wo es durch directe Erhitzung todt geröstet wird. Auch sehr schwefelarme Blenden lassen sich nach Hasenclever in diesem Apparate noch gut abrösten. Ein Erz mit 20 Proc. Schwefel enthielt am Ende f der schiefen Ebene 10 Proc., am Ende o der Muffel 6·4 Proc., bei p im abgerösteten Zustande 1·2 Proc. Schwefel. Ein Drittel der überhaupt entstehenden schwefligen Säure geht verloren.

Fig. 158.



Ausbringen des Metalls. — Die Reduction der gerösteten Erze kann nicht in Schachtöfen ausgeführt werden, weil das Zink bei der Temperatur, bei welcher es aus dem Oxyde reducirt wird, sich in Dampfgestalt verflüchtigt. In dem Folgenden sollen die verschiedenen Reductionsvorrichtungen, welche, wie man sieht, Destillationsvorrichtungen sein müssen, beschrieben werden.

In Schlesien wird die Reduction und Destillation in einer Art von Muffeln bewerkstelligt, deren Form und Einrichtung die Figuren 159 und 160 (a. f. S.) zeigen. Sie werden über Chablonen aus einem Gemenge

von feuerfestem Thon und zerstossenen gebrannten Muffelscherben angefertigt; ihre Länge beträgt 3 Fuss, ihre Höhe $1^1/_2$ Fuss.

Diese Muffeln stehen in dem gewölbten Zinkofen, zu beiden Seiten einer langen Rostfeuerung auf Bänken, ungefähr so wie die Glashäfen in einem Glasofen, so dass sie, der Boden ausgenommen, von der Flamme des Brennmaterials umspielt werden. Die Figuren 161 und 162 zeigen den Ofen in zwei zu einander senkrechten verticalen Durchschnitten. Meistens ist ein Ofen für 10 Muffeln eingerichtet, 5 zu jeder Seite, und stehen zwei solcher Oefen neben einander. In jede Muffel trägt man mit Hülfe einer halbcylindrischen Schaufel,

Fig. 159.

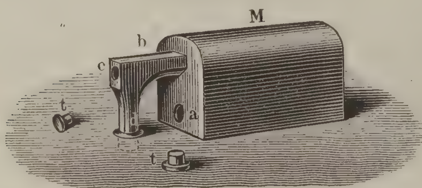
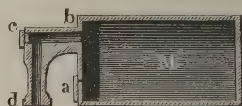
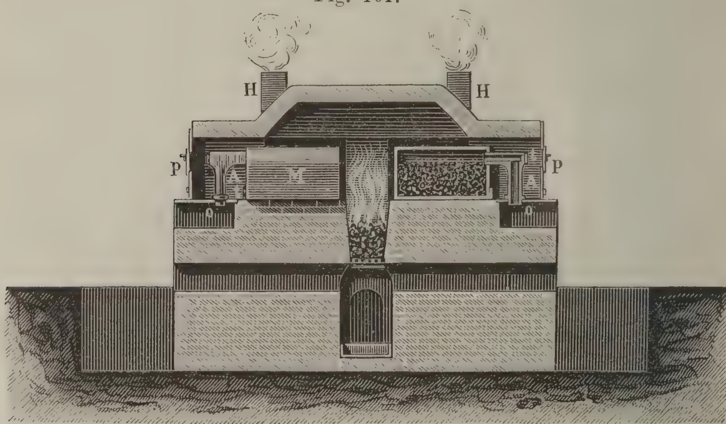


Fig. 160.



durch die Oeffnung *c* (Fig. 159 u. 160), welche mit einer Thonplatte verschlossen werden kann, das Gemenge von geröstetem Galmei und kleinen,

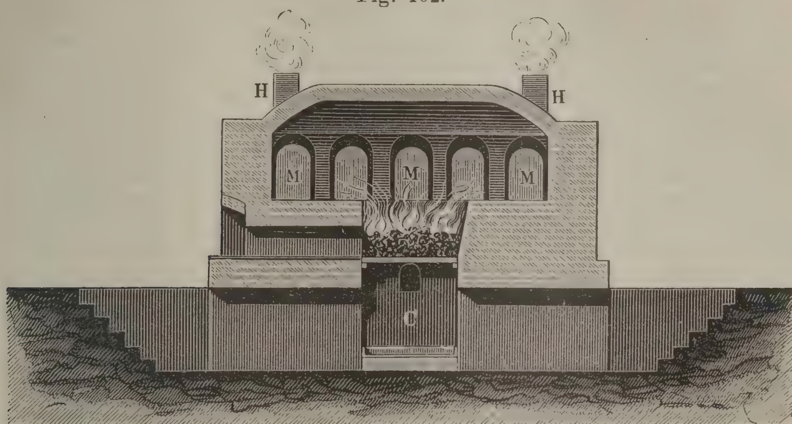
Fig. 161.



durch den Rost der Feuerung durchgefallenen, verkohlten Steinkohlenstücken (Cinder), oder in neuerer Zeit nicht backende (anthracitische) Steinkohle. Galmei sowohl als Cinder oder Steinkohle werden von der Grösse einer Erbse oder etwas grösser genommen, und zwar zu gleichen Maassen oder zu 3 Gewichtstheilen der ersteren und 1 Gewichtstheile der letzteren. Sechs bis acht Stunden nach dem Eintragen ist die Destillation in vollem Gange, in 24 Stunden ist sie beendet. Man trägt dann sogleich eine zweite Beschickung ein, und erst nach drei Destillationen zieht man die Rückstände durch die Oeffnung *a* (Fig. 159 u. 160) mit einer eisernen Krücke heraus. Diese Rückstände bestehen hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Kalkerde und unvollkommen zersetztem Kieselzinkerz, welches dem kohlensauren Zink fast immer beigemengt ist. Das destillirende Zink fliesst aus der unteren Oeffnung *d* des Röhren-

ansatzes der Muffeln aus und wird in den Räumen *o* (Fig. 161) aufgefangen. Ein Theil des Zinks verbrennt zu Zinkoxyd und das zu Anfang

Fig. 162.



der Destillation auftretende Oxyd enthält fast alles Cadmiumoxyd des Erzes, da das Cadmium leichter reducirbar und flüchtiger ist als das Zink; es wird zur Gewinnung von Cadmium benutzt (siehe Cadmium). Der calcinirte, reine Galmei gibt ungefähr 40 Proc. Zink, doch kann bei unreinen Erzen das Ausbringen auch bis auf 15 Proc. sinken. Die Thüren *PP* von Eisenblech, welche die Gewölbe schliessen (Fig. 161), dienen zum Schutze gegen Abkühlung und Erstarrung des Zinks in denselben.

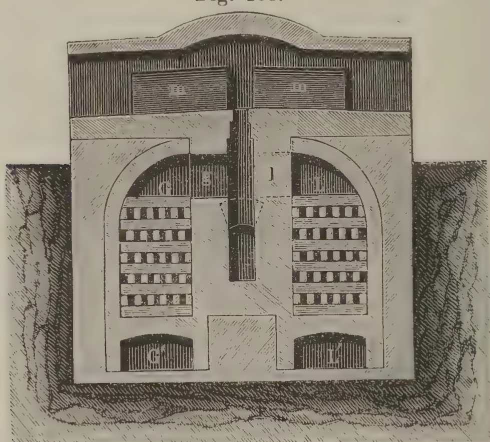
Das erhaltene Zink besteht aus zusammenhängenden Tropfen (Tropfzink); diese werden in eisernen, mit Lehm ausgeschmierten Kesseln umgeschmolzen und das geschmolzene Metall wird dann in erwärmte Formen zu Platten gegossen.

Statt der beschriebenen Muffeln und Vorlagen werden in neuerer Zeit auch solche angewandt, bei denen das Zink nicht heraustropft, sondern ausgekellt werden kann. Auch wendet man statt der beschriebenen Oefen vielfach solche mit Gasfeuerung, meistens Siemens' Regenerativöfen an. Der grosse Vortheil, welchen diese bieten, besteht darin, dass sich jedes Brennmaterial in denselben verwenden lässt, in Ersparniss von Brennmaterial und in einer gleichmässigeren, stärkeren Erhitzung. In diesen Oefen wird das Brennmaterial in einem Raume, welcher als Generator bezeichnet wird, unter beschränktem Luftzutritte erhitzt, so dass nur ein Theil desselben verbrennt und die dabei entwickelte Wärme die Zersetzung des übrigen Theiles unter Bildung brennbarer Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd) bewirkt. Diese Gase werden dann in dem eigentlichen Ofen unter Zuführung der genügenden Menge Luft verbrannt. Damit die Hitze, welche die aus dem Ofen in den Schornstein entweichenden Verbrennungsgase (Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff) mit sich führen, nicht verloren geht, passiren diese gemauerte, mit gitterförmig gestellten Steinen gefüllte Kammern, die sogenannten Regeneratoren, welche einerseits oben mit dem Inneren des Ofens communiciren und andererseits

unten wechselweise mit dem Gascanale des Generators und mit einer Luftzuführung, oder mit dem Schornsteine verbunden werden können. Diese Kammern, von welchen jedem Ofen zwei Paare beigegeben sind, kühlen die Verbrennungsgase bedeutend ab, indem sie sich selbst erbitzen, die abgegebene Wärme in sich aufspeichern. Sobald die Temperatur der Steine eine gewisse Höhe erreicht hat, wechselt man durch einen einfachen Apparat die Richtung des Zuges, lässt in die eine der heissen Kammern die vom Generator kommenden Heizgase, in die andere die zur Verbrennung bestimmte Luft eintreten, während das andere Kammerpaar dann mit dem Ofen und dem Schornstein verbunden und durch die Verbrennungsgase erhitzt wird. Beim von unten nach oben stattfindenden Durchströmen der heissen Kammern nehmen die Heizgase in der einen, die Luft in der anderen die vorher aufgespeicherte Wärme auf und treten so in hoch erhitztem Zustande in den Ofen ein. Sobald die Temperatur der Kammern bei diesem Durchströmen von Gas oder Luft entsprechend gesunken ist, schaltet man das andere, unterdess erhitzte Kammerpaar ein, so dass stets die Wärme der Verbrennungsgase auf die der Heizgase übertragen wird.

Einen ungefähren Begriff von diesen Oefen, die bei der Glasfabrikation ausführlich beschrieben werden sollen, und ihre Benutzung als Zinköfen gibt Fig. 163. *G* und *L* bilden das eine Paar von Regeneratoren,

Fig. 163.



G dient zum Erhitzen des Gases, *L* zu dem der Luft. Jeder Regenerator besitzt zwei Füchse bei *g* und *l*, welche von der Seite in senkrecht nach oben gehende, in der Längsmittellinie des Ofens einmündende Züge führen, und das erhitzte Gas und die Luft, welche sich beim Austritt aus den Füchsen gut mit einander mischen, in den über den Regeneratoren befindlichen Muffelraum leiten. Die Muffeln *m* liegen in zwei Reihen auf Bänken, nach vorn etwas geneigt, und werden von der intensiv heissen Flamme, welche sich in der Längsrichtung des Ofens fortbewegt, umspült. Die Verbrennungsgase ziehen, vom Schornsteine angesaugt, durch vier auf der rechten Seite der Ofensohle liegende Füchse nach unten durch die zwei anderen Regeneratoren, um endlich durch einen Canal zum Schorn-

steine zu entweichen. G_1 und L_1 sind die den Regeneratoren zugehörigen Gas- und Luftzuführungscanäle, die Generatoren sind in der Zeichnung nicht sichtbar. Anstatt der beschriebenen Siemens'schen Regenerativ-Feuerung wird auch eine andere von Boetius herrührende Gasfeuerung angewandt, bei der nur ein Theil der Verbrennungsluft, nicht aber das Gas angewärmt wird.

Beim Belgischen Processe wendet man röhrenförmige Retorten aus feuerfestem Thon an, welche mit dem Gemische von Kohle und geröstetem Erze gefüllt werden. Der Reductionsofen besteht aus vier aneinander stossenden Oefen. Jeder dieser Oefen stellt einen gewölbten Raum von 2·6 m Höhe dar, *A* (Fig. 165). Die hintere Seite des Ofens wird von einer Mauer gebildet, welche unter Bildung staffelartiger Absätze rückwärts geneigt, *ad* (Fig. 164), oft aber auch vertical ist und nur vorspringende Steinleisten erhält; die vordere Seite ist völlig offen, *fc* (Fig. 164). Die Feuerung *F* befindet sich unter der Sohle und die Flamme dringt durch vier Oeffnungen *oo* (Fig. 165) in den Ofen. Oben im Gewölbe sind zwei Canäle *UU* (Fig. 165) vorhanden, welche in einen Schornstein münden.

Fig. 164.

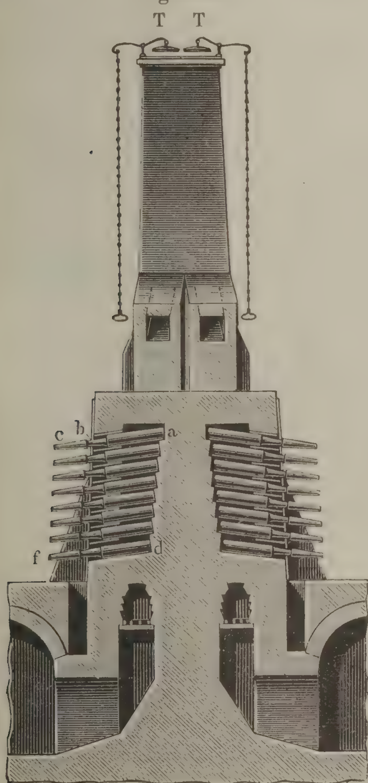
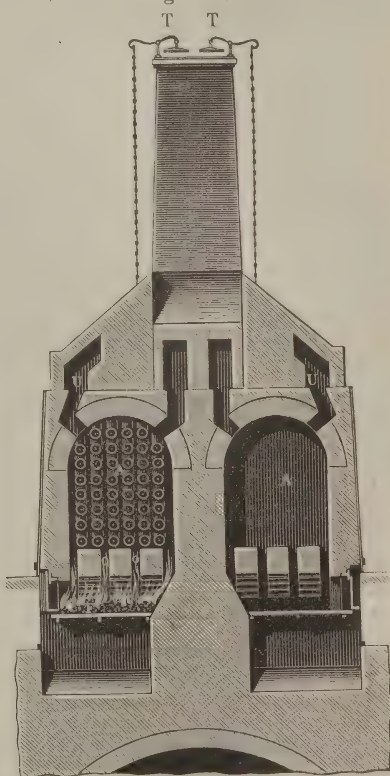


Fig. 165.



Dieser Schornstein ist in vier Abtheilungen getheilt, von denen jede ihre besondere Klappe, *TT*, hat (Fig. 164 und 165).

Man bringt in jeden Ofen 46 (häufig auch mehr) Retorten. Dieselben bestehen aus grossen, cylindrischen Röhren von feuerfestem Thone, *bd* (Fig. 168), die an dem einen Ende *d* geschlossen sind, und eine Länge von 1·1 m, einen Durchmesser von 0·15 m im Lichten haben. An jeder dieser Röhren wird ein ebenfalls thönerner, 0·4 m langer, conischer Vorstoss befestigt, *dc* (Fig. 167), welcher als Condensator dient, und an diesen

Fig. 166.

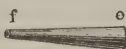
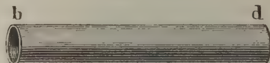


Fig. 167.

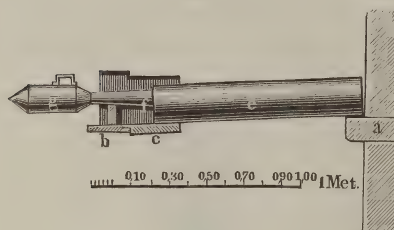


Fig. 168.



endlich kommt ein zweiter conischer Vorstoss von Eisenblech, *fe* (Fig. 166), in welchem sich bei *f* eine nur 2 cm weite Oeffnung befindet. Statt des letzteren wird jetzt meistens eine Vorstecktute oder Allonge *g* (Fig. 169) angewandt, welche durch an der Vorderwand des Ofens befestigte Drähte von oben gehalten wird.

Fig. 169.



Die thönernen Röhren kommen in acht Reihen über einander in den Ofen. Dazu besitzt die hintere Mauer *ad* des Ofens (Fig. 164) acht vorspringende Bänke, auf denen das geschlossene Ende der Röhren aufruht. Auf die vordere, offene Seite *cf* des Ofens werden acht gusseiserne Platten gelegt, welche durch Ziegelsteine gehalten werden und welche dazu bestimmt sind, das vordere Ende der Röhren aufzunehmen. Man gibt den Röhren eine geringe Neigung nach vorn. Die Oefen werden ununterbrochen zwei Monate lang benutzt, wonach man meist genöthigt ist, sie zu repariren.

Um einen neuen Ofen in Gang zu bringen, beginnt man damit, die vordere, offene Seite desselben mit Ziegelstücken, Röhrenstücken und Mörtel zu schliessen, dann heizt man mehrere Tage lang, mit ganz schwachem Feuer anfangend und dasselbe allmälig bis zur Weissgluhhitze steigernd. Nach vier Tagen bringt man die Röhren in den Ofen, indem man nach und nach die vordere, interimistische Wand beseitigt und die vorher bis zum Rothglühen erhitzten Röhren einlegt. Man verschmiert die Fugen, welche zwischen den Röhren und dem Fache bleiben, durch welche sie hindurchgehen, und befestigt endlich die Allonge an denselben.

Wenn die Röhren in den Ofen gelegt sind, gibt man anfangs eine kleine Quantität des Gemenges aus Erz und Kohle in dieselben; man mehrt diese Ladungen allmälig, so dass der Ofen erst nach Verlauf einiger Tage in den normalen Gang kommt; von diesem Augenblicke an soll nun die Operation näher betrachtet werden.

Das Erz wird in einem hölzernen Kasten unter Zusatz von ein wenig Wasser mit Kohle gemengt. Man nimmt für eine Beschickung der Oefen 500 kg calcinirten Galmei und 250 kg trockne, gepulverte Steinkohle. Die Beschickung fängt des Morgens um 6 Uhr an. Man hat vorher aus jeder Röhre den Rückstand von der vorigen Destillation entfernt und das

Innere der Röhre und der Allongen gereinigt. Das Gemenge wird mit Hülfe von halbcylindrischen Blechschaufeln (Fig. 170) in die Röhren ge-

Fig. 170.



bracht, und zwar werden die unteren Röhren zuerst beschickt. Wenn die Beschickung bewerkstelligt ist, verstärkt man das Feuer. Es entwickelt sich bald eine grosse Menge Kohlenoxydgas, welches an der Mündung der Vorstösse mit blauer Flamme verbrennt. Nach einiger Zeit bekommt die Flamme mehr Glanz; sie wird grünlich weiss und verbreitet einen weissen Rauch. Die Destillation des Zinks beginnt dann; man befestigt sogleich die Allongen auf den thönernen Condensatoren. Wie sehr man auch dahin trachten mag, dem Ofen in allen Theilen eine gleiche Temperatur zu geben, die Temperatur bleibt stets im oberen Theile niedriger; deshalb bringt man auch in die oberen Röhren das leichter reducirbare Erz, nämlich das rothe.

Nach 2 Stunden löst der Arbeiter die Allongen ab und entleert den Inhalt derselben in ein Blechgefäss. Der Inhalt ist ein Staub von Zink und Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinkrauch, auch wohl Cadmia genannt, dessen Menge bis zu 10 Proc. der Production betragen kann; er wird bei späteren Operationen zum grössten Theil wieder zugesetzt, gelangt aber auch als solcher zur Verwendung (S. 770). Ein Gehülfe nähert dann der Mündung jedes der thönernen Condensatoren einen grossen Löffel von Blech, Fig. 171, während der Arbeiter ein Kratzeisen in den Condensator einführt und mit dessen Hülfe das destillirte Zink, welches sich im flüssigen Zustande angesammelt hat, herauszieht. Das flüssige Zink ist in dem Löffel mit einer schmutzigen Haut bedeckt, die vorzüglich aus Zinkoxyd besteht. Man entfernt diese sorgfältig und giesst dann das Metall in Platten von ungefähr 30 bis 35 kg Gewicht. Sobald das Zink aus den Condensatoren gezogen ist, setzt man die Allongen wieder vor; nach zwei Stunden kann aufs Neue gezogen werden und so fort bis gegen 5 Uhr Abends, wo die Operation beendet ist.

Fig. 171.

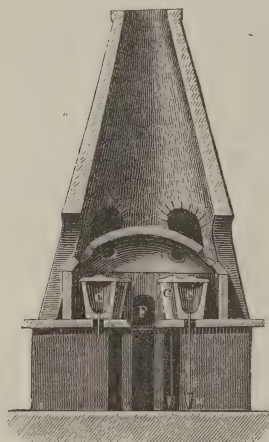


Man schreitet dann sogleich zum Reinigen der Röhren für eine neue Beschickung und ersetzt diejenigen Röhren, welche bei der vorhergehenden Destillation unbrauchbar geworden sind. Es werden also in 24 Stunden zwei Destillationen ausgeführt, und diese liefern ungefähr 300 kg Zink und 15 bis 25 kg Metallstaub. Der Galmei gibt auf diese Weise etwa 31 Proc. Zink, und es bleiben 11 bis 12 Proc. im Rückstande. Setzt man die Destillation längere Zeit fort und steigert man die Temperatur höher, so kann das Metall fast vollständig erhalten werden, aber die Röhren verbiegen sich dann und werden unbrauchbar (Regnault).

In England wurde früher das Zink durch eine sogenannte abwärts gehende Destillation (*destillatio per descensum*) gewonnen, welche jetzt aber der schlesischen oder belgischen Methode überall Platz gemacht hat. Nur zum Umdestilliren von Altzink unter gewissen ökonomischen Voraussetzungen wird sie nach Kerl noch angewandt. Der englische Zinkofen glich fast völlig einem Glasofen, wie Fig. 172 (a. f. S.) zeigt. Er war kreisrund. Das Gemenge aus Erz und Kohle kam in Tiegel *cc*, welche auf einer

Erhöhung (Bank) über und zur Seite der in der Mitte befindlichen Feuerung aufgestellt waren. Das Gewölbe, welches die Tiegel und Feuerung überspannte, war mit Oeffnungen versehen, durch welche man zu den Tiegeln gelangen konnte. Der Boden jedes Tiegels hatte ein Loch zur Aufnahme einer eisernen Röhre *tt*, welche durch eine in der Sohle des Ofens ausgesparte Oeffnung hindurchging. Vor der Beschickung der Tiegel wurde die obere Oeffnung dieser Röhren mit einem Holzstöpsel verstopft, welcher, indem er während der Operation verkohlte, hinreichend porös wurde, um dem Zinkdampfe den Durchgang zu gestatten, ungeachtet er das Erz zurückhielt. Auf jeden Tiegel wurde ein Deckel sorgfältig auflutirt. Das destillirende Zink verdichtete sich in den eisernen Röhren und fiel in der Form von Tropfen in ein unter dieselben gestelltes Gefäss von Blech. Von Zeit zu Zeit führte man einen Eisenstab in die Röhren, um das Zink, welches sich festgesetzt hatte, loszustossen, und so einer Verstopfung der Röhren vorzubeugen.

Fig. 172.



In den Walzwerken wird das Rohzink gewöhnlich einer Raffination unterworfen, indem man es in grossen Flammöfen, welche ein Quantum von 400 bis 600 Ctr. Metall fassen, umschmilzt.

Was die Menge des producirten Zinks betrifft, so soll dieselbe im Jahre 1876 folgende gewesen sein [1]) (in Meter-Tonnen, à 1000 kg):

Schlesien	49 377	de Laminne	5 200
Vieille Montagne . .	38 518	Oesterreich und Polen .	5 000
Nordamerika	15 000	Nouvelle Montagne . .	4 788
Stolberg	13 645	Iserlohn	4 458
England	12 000	Gladbach	4 200
Asturische Gesellschaft	11 178	Ougrée	2 740
Austro-Belge	5 600	Bedarieux	2 000
Eschweiler	5 296	Bleiberg	17 20

In Schlesien und England ist im Allgemeinen die Production im Abnehmen begriffen, in Frankreich sehr im Zunehmen. In den rheinisch-westphälischen Districten, sowie in Belgien nimmt dieselbe eher zu als ab.

Legirungen des Zinks.

Schmelzendes Zink löst Eisen auf, deshalb ist das in eisernen Gefässen geschmolzene Zink des Handels stets eisenhaltig. Der Gehalt an Eisen ist Ursache, dass sich solches Zink viel leichter in Säuren löst, als reines Zink. Die wichtigsten Legirungen des Zinks sind die mit Kupfer und mit Kupfer und Nickel (Messing, Tombak, Bronze — Argentan). Bei dem Kupfer wird davon die Rede sein.

[1]) Wagn. Jahresber. 1878, 276.

Auch mit den Alkalimetallen, namentlich Kalium und Natrium, bildet das Zink Legirungen, die durch Eintragen des betreffenden Alkalimetalls in geschmolzenes Zink unter heftiger Reaction entstehen. Sie bilden spröde Massen, die das Wasser lebhaft zersetzen und bei der Darstellung organischer Zinkverbindungen Anwendung finden. Die Darstellung eines Zinkcalciums ist schon S. 526 beschrieben und S. 527 sind die Eigenschaften desselben besprochen worden. Mit Arsen vereinigt sich das Zink unter Feuererscheinung, wenn man in 128·8 Thle. schmelzendes Zink 75·2 Thle. Arsenpulver einrührt. Auch wenn man Zink mit arseniger Säure erhitzt (2 : 1), bildet sich unter feuriger Verpuffung Arsenzink. Letzteres bildet eine sehr spröde Masse und dient zur Entwickelung von Arsenwasserstoff (2. Abth., S. 452). Ein Zinkarsenür, Zn_3As_2, wurde von Descamps[1]) durch Erhitzen von Zink in Arsendampf und Wasserstoff in octaëdrischen, glänzenden Krystallen oder seidenartigen Nädelchen erhalten. Mit Antimon bildet das Zink, wie schon bei ersterem (2. Abth., S. 548) angeführt ist, zwei krystallisirte Verbindungen von der Zusammensetzung Zn_3Sb_2 und Zn_2Sb_2 (Cooke jr.[2]). Zur Darstellung der ersteren schmilzt man 57 Thle. Antimon und 43 Thle. Zink zusammen, lässt die Legirung nach sorgfältigem Umrühren langsam in dem Tiegel erkalten, bis sich eine Kruste darauf gebildet hat, stösst diese dann durch und giesst den flüssigen Antheil der Legirung ab. Nach dem Erkalten öffnet man die Höhlung; man findet sie ausgekleidet mit den prächtigsten Krystallen, die um so weniger durch Oxydation angelaufen sind, je kleiner die Oeffnung war, durch welche man das Flüssige ausgoss. Auf gleiche Weise wird die Verbindung Zn_2Sb_2 durch Zusammenschmelzen von 68·5 Thln. Antimon und 31·5 Thln. Zink erhalten. Die Verbindung Zn_3Sb_2 krystallisirt in rhombischen Prismen des trimetrischen Systems mit abgestumpften Seitenkanten. Die Krystalle laufen fast immer in eine feine Spitze aus. Zn_2Sb_2 krystallisirt in rhombischen Octaëdern mit gerader Endfläche. Erhöht man die Menge des Zinks auf 48·7 Procent in der schmelzenden Legirung, so erhält man ebenfalls noch Krystalle von Zn_3Sb_2. Wird aber die Menge des Zinks noch vergrössert, so resultiren zwar noch Krystalle von derselben Form, aber der Gehalt an Zink ist ein grösserer. Vermindert man den Zinkgehalt unter 43 Procent, so bildet sich sogleich die Verbindung Zn_2Sb_2 in dünnen Schuppen, oder wenn man den Zinkgehalt bis auf 31·5 Thle. sinken lässt, in den oben beschriebenen Krystallen. Die Zink-Antimonlegirungen haben die Eigenschaft, das reine Wasser zersetzen zu können, namentlich die Legirung Zn_3Sb_2. 200 g derselben entwickeln in 10 Minuten 130 ccm Wasserstoffgas. Cooke empfiehlt die Legirung deshalb zur Darstellung kleiner Mengen sehr reinen Wasserstoffgases.

Zur Bestimmung und Scheidung des Zinks.

Das Zink wird aus den Lösungen seiner Salze entweder durch kohlensaures Natrium als kohlensaures Zink gefällt oder durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung als Schwefelzink.

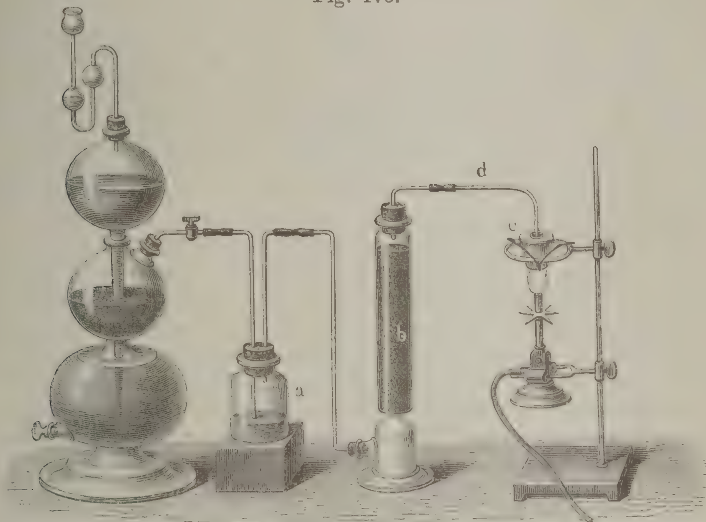
[1]) Compt. rend. 86, 1022 u. 1065. — [2]) Beschrieben in einer besonderen Broschüre (1855) und Dingl. pol. J. 192, 425; auch ausführlicher als vorliegend in der vierten Auflage dieses Buches, 3. Abth., S. 697 u. f.

Die Fällung durch kohlensaures Natrium muss bei Siedhitze geschehen und es ist am besten, die Zinksalzlösung in die heisse Lösung des kohlensauren Alkalis zu giessen, um die Bildung von basischem Salze möglichst sicher zu vermeiden. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgesüsst und nach dem Trocknen geglüht, um ihn in Zinkoxyd zu verwandeln. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf nicht durch Schwefelammonium gefällt werden, als Beweis, dass sie völlig frei ist von Zink; wäre es der Fall, so müsste man sie mit Schwefelammonium fällen. Ist in der zu fällenden Zinksalzlösung Ammoniumsalz enthalten, so muss man dieselbe, nach hinreichendem Zusatz von kohlensaurem Natrium, zur Trockne verdampfen, um alles Ammoniak auszutreiben, dann den Rückstand mit vielem kochendem Wasser übergiessen, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzen und filtriren. Es ist hierbei durchaus erforderlich, sich zu überzeugen, dass auch eine zur Zersetzung des Ammoniumsalzes hinreichende Menge von kohlensaurem Natrium angewandt wurde. Man gibt deshalb, nachdem die trockne Masse mit heissem Wasser übergossen ist, noch etwas kohlensaures Natrium zu; es darf dadurch nicht Ammoniak entwickelt werden.

Bei der Fällung mit Schwefelammonium wird die zu fällende Flüssigkeit mit Chlorammonium, dann mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der eventuell dadurch entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, dann erst gibt man das Schwefelammonium, und zwar farbloses oder schwach gelb gefärbtes, hinzu. Die Flüssigkeit bleibt hierauf, am besten in bis an den Hals gefüllten und verstopften Kolben, stehen, bis sich der Niederschlag von Schwefelzink abgesetzt hat, ehe man auswäscht. Das Schwefelzink wird anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter mit Wasser ausgesüsst, dem etwas Chlorammonium und Schwefelammonium zugegeben ist, darauf löst man dasselbe feucht in Salzsäure und fällt die Lösung, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, durch kohlensaures Natrium auf beschriebene Weise. Leichter als das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelzink ist das durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung gefällte auswaschbar. Die Fällung ist auch bei Gegenwart von freier Essigsäure vollständig, wenn nur keine freie Mineralsäure vorhanden ist: Ist Letzteres der Fall, so versetzt man mit kohlensaurem Natrium, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, löst diesen durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis der bald entstehende Niederschlag nicht mehr erkennbar zunimmt. Dann versetzt man mit essigsaurem Natrium und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Anstatt das Schwefelzink in der oben angegebenen Weise zu behandeln, kann man es auch im Wasserstoffstrome glühen und als solches wägen. Das Schwefelzink wird zu diesem Zwecke, nachdem es mit Filter getrocknet, in einen gewogenen Porcellantiegel *c* (Fig. 173) gebracht, die Filterasche hinzugefügt und der Inhalt des Tiegels mit reinem, beim Erhitzen einer Probe keinen Rückstand hinterlassendem Schwefelpulver bestreut. Durch einen durchbohrten Porcellan- oder Platindeckel leitet man dann vermittelst des Thonrohres *d* trocknes Wasserstoffgas ein und erhitzt anfangs gelinde, dann bis zur starken Rothgluth. Das erhaltene reine Schwefelzink, ZnS, lässt man im Schwefelwasserstoffstrome erkalten und wägt es (H. Rose).

Die Scheidung des Zinks von den Metallen, welche aus sauren Lösungen ihrer Salze mit stärkeren Säuren durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ist im Allgemeinen durch Schwefelwasserstoff zu bewerkstelligen. Gibt es einen bequemeren Weg, so wird dieser natürlich eingeschlagen, so z. B. bei Silber und Blei. Bei der Fällung durch Schwefelwasserstoff muss die Lösung sehr sauer sein, wenn nicht etwas Zink mit niederfallen

Fig. 173.



soll; da nun aber aus sehr sauren Flüssigkeiten manche Metalle nicht vollständig gefällt werden, so thut man am besten, die Flüssigkeit nicht zu sauer zu machen, oder nach dem Einleiten des Gases sie noch durch Schwefelwasserstoffwasser zu verdünnen, den entstandenen Niederschlag aber nach dem Aussüssen und Trocknen zu rösten, das Röstproduct wieder zu lösen und die Lösung nochmals durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Die geringere Menge des bei dem ersten Niederschlage befindlichen Zinks bleibt jetzt gelöst. [Grundmann[1]) über die Trennung des Kupfers und Cadmiums von Zink.]

Die Scheidung des Zinks von den Metallen, welche aus ihren Lösungen durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht gefällt werden, so von den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wird im Allgemeinen durch Schwefelammonium ausgeführt. Auch hier benutzt man den bequemeren Weg, wenn er vorhanden, so bei Baryt und Strontian.

Die Trennung des Zinks von denjenigen Metallen, welche gleichzeitig mit demselben durch Schwefelammonium Fällung erleiden, also von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel u. s. w., und von den Erdmetallen wird bei den einzelnen Metallen besprochen werden. Die wichtigsten Methoden zur maassanalytischen Bestimmung des Zinks sind schon S. 806 beschrieben worden.

---

[1]) J. pr. Chem. 73, 241.

Cadmium.

Literatur. Stromeyer, Schw. J. **22**, 362. — Hermann, Gilb. Ann. **59**, 95 u. 113; **66**, 276. — Meissner, Gilb. Ann. **59**, 99. — Roloff, Berl. Jahrb. 1819, 250; Gilb. Ann. **70**, 194. — Karsten, Berl. Jahrb. 1819, 244. — John, Berl. Jahrb. 1819, 245; 1820, 365. — Children, Phil. Mag. Nr. 259, 63; Schw. J. **24**, 441. — Clarke, Ann. Phil. **15**, 272; **18**, 123; Schw. J. **30**, 322. — Herapath, Ann. Phil. **19**, 435. — Croft, Phil. Mag. (3) **21**, 355; Chem. Gazz. 1856, 121. — v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **15**, 23 u. **17**, 331. — Stadler, J. pr. Chem. **91**, 359.

Zeichen: Cd. — Atomgewicht = 112 (O = 16), 111·6 (H = 1).

Das Cadmium gehört zu den seltenen Metallen; es ist ein fast steter Begleiter des Zinks in den Zinkerzen, kommt aber in denselben immer nur in geringer Menge vor. Als Sulfid findet es sich als Greenockit hauptsächlich bei Bishopstown in Schottland und auch in Böhmen und Pennsylvanien. Auch in sehr vielen Arten von Galmei und Blende kommt es vor. So enthält die strahlige Blende von Przibram 2 bis 3 Proc.[1]), die von Nuissière[2]) 1·136 Proc., die belgische Zinkblende 0·13 bis 0·21 Proc., der Galmei von Wiesloch[3]) 1·58 Proc. Cadmium. Es wurde im Jahre 1817 fast gleichzeitig von Herrmann und von Stromeyer entdeckt, indem diese den gelben Niederschlag untersuchten, welcher in der Auflösung eines zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmten Zinkoxyds durch Schwefelwasserstoff entstanden war, und welchen man für Schwefelarsen gehalten hatte. Stromeyer gab dem Metalle den Namen Cadmium, von *Cadmia fossilis* (Galmei), und untersuchte die Verbindungen desselben.

Während das Cadmium in seinem chemischen Verhalten im Allgemeinen dem Zink gleicht, und alle seine Verbindungen mit den entsprechenden Zinkverbindungen genau isomorph sind, unterscheidet es sich von dem Zink in vielen Fällen doch recht bedeutend. So fällt Schwefelwasserstoff aus den Lösungen seiner Salze gelbes Schwefelcadmium, auch wenn dieselben freie und starke Säure enthalten, so wird der Niederschlag, welchen kohlensaure Alkalien in den Lösungen hervorbringen, nicht von kohlensaurem Ammonium gelöst u. s. w. (siehe unten Cadmiumoxyd).

Bei der Destillation des Zinks aus cadmiumhaltigem Zinkerze enthält der zuerst übergehende Antheil des Zinks fast die ganze Menge des Cadmiums des Erzes, weil das Cadmium weit flüchtiger ist, als das Zink. Ebenso enthält das durch Verbrennen des Dampfes, beim Anfang der Destillation, entstehende bräunliche Zinkoxyd 2 bis 6, ja selbst bis 11 Proc. Cadmiumoxyd.

Aus diesem gefärbten Zinkoxyde wird das Cadmium auf mehrfache Weise abgeschieden. Man mengt dasselbe mit Kohle oder Cokesklein und

---

[1]) Stromeyer, Schw. J. **22**, 362. — [2]) Damour, J. pr. Chem. **13**, 354. — [3]) Blum, Jahrb. Min. 1858, 289.

erhitzt des Gemenge bei Rothglühhitze in Muffeln oder Thonröhren, an welche als Vorlage ein conisches, mit einem durchbohrten Holzpfropfen verschlossenes Rohr von Eisenblech schräg befestigt ist. Das flüchtigere Cadmium sammelt sich im vorderen kälteren Theile der Vorlage als metallischer Staub, gemengt mit braunem Oxyde, an, das Zink und Zinkoxyd im hinteren Theile. Durch wiederholte Destillation des cadmiumreichen Products mit Kohle, bei möglichst niederer Temperatur, aus einer kleinen, eisernen, röhrenförmigen Retorte mit conischer Vorlage aus Eisenblech, wird endlich das Cadmium rein erhalten. Umgeschmolzen pflegt es zu kleinen Cylindern gegossen zu werden. Es muss sich dehnbar unter dem Hammer zeigen, ein Beweis für das Freisein von Zink, indem eine kleine Menge dieses Metalls das Cadmium spröde macht.

Wenn man das cadmiumhaltige Zinkoxyd in Schwefelsäure auflöst und in die Auflösung Zinkplatten legt, so wird das Cadmium vollständig ausgefällt und ist dann von fremden Metallen fast ganz frei (Mitscherlich). Die Zinklösung wird natürlich auf Zinkvitriol verarbeitet. Da jetzt Chlorzink ausgedehnte Anwendung erleidet, so kann auch Salzsäure zur Lösung genommen werden. In ähnlicher Weise wurde versuchsweise von Jäckel und Gelbsattel auf der Birkenganger Hütte bei Stolberg verfahren, um Zink von 3 bis 8 Proc. und Zinkstaub von 9 bis 12 Proc. auf Cadmium zu verarbeiten.

Sehr rein erhält man das Cadmium auf folgendem Wege. Man löst das cadmiumhaltige Oxyd oder das cadmiumhaltige Zink in Schwefelsäure oder Salzsäure auf, leitet durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, welches gelbes Schwefelcadmium fällt, zersetzt dies nach sorgfältigem Auswaschen durch cencentrirte Salzsäure, entfernt die freie Säure möglichst vollständig durch Abdampfen und fällt die verdünnte und filtrirte Auflösung mit kohlensaurem Ammonium, von welchem man einen Ueberschuss anwendet, um etwa noch vorhandenes Zinkoxyd und Kupferoxyd aufzulösen. Das ausgesüsste kohlensaure Cadmium hinterlässt beim Glühen Oxyd, welches, mit einem Zehntel Kohlenpulver gemengt, in Retorten von Glas oder Porcellan geglüht wird, wobei das Cadmium überdestillirt.

Das Metall.

Das Cadmium ist ein zinnweisses, stark glänzendes, sehr dehnbares und hämmerbares Metall, das allmälig an der Luft matt wird und leicht in Octaëdern krystallisirt, welche sich bei der Destillation regelmässig an einander lagern und scheinbar Polyëder bilden. Im Wasserstoffstrome erhitzt sublimirt es nach Kämmerer [1]) leicht in Octaëdern, Dodekaëdern und anderen Formen. Es hat ein dichtes Gefüge und hackigen Bruch, ist etwas härter als Zinn und gibt beim Biegen den Laut des Zinns von sich (Children). Das specifische Gewicht des Cadmiums ist nach dem Schmelzen 8·604 (Stromeyer), 8·6355 (Karsten), 8·546 (Schroeder), nach dem Hämmern 8·6944 (Stromeyer), 8·667 (Schroeder). Der lineare Ausdehnungscoefficient für 40° ist nach Fizeau [2]) = 0·00003069,

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1724. — [2]) Compt. rend. 68, 1125; vergl. A. Matthiessen, Pogg. Ann. 30, 150.

der bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 erfolgende mittere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten = 3·26 (in Hundertmillionteln), die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100^0 = 0·003102. Es schmilzt weit unter der Rothglühhitze, nämlich bei 320^0 nach Rudberg, bei 315^0 bis 316^0 nach Wood, bei $320·7^0$ nach Person, und ist fast ebenso flüchtig als Quecksilber. Der Siedepunkt desselben liegt nach Deville und Troost[1]) bei 860^0, nach Becquerel bei 720^0, nach Carnelley und Williams[2]) bei 772^0. Das specifische Gewicht des Dampfes ist 3·94, das Moleculargewicht dem entsprechend = 111·6, oder das Molecül Cadmium enthält nur ein Atom (vergl. Einleitung S. 77). Der Dampf ist nach Wood[3]) orangegelb, riecht widerlich und verursacht Kopfschmerzen. Die specifische Wärme des Cadmiums ist nach Kopp zwischen 0^0 und 100^0 = 0·0542, nach Bunsen = 0·0548. Die latente Schmelzwärme ist nach Person = 13·6 Calorien.

An der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht leicht oxydirt; beim Erhitzen entzündet es sich wie das Zink und verbrennt mit brauner Flamme zu braunem Cadmiumoxyde. Behandelt man cadmiumhaltiges Zink vor dem Löthrohre, so zeigt sich der braune Beschlag von Cadmiumoxyd am weitesten entfernt von der Probe, wegen der grösseren Flüchtigkeit des Cadmiums. Durch das Entstehen dieses braunen Beschlages gibt sich das Vorhandensein von Cadmium in den Zinkerzen bei der reducirenden Behandlung derselben vor dem Löthrohre leicht zu erkennen.

Das Cadmium löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Deplacirung des Wasserstoffs auf, aber das beste Auflösungsmittel für dasselbe ist die Salpetersäure.

Die Reinheit des Cadmiums wird daran leicht erkannt, dass die Auflösung desselben in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoffgas einen rein citronengelben Niederschlag gibt und dass sich in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Metalloxyd nachweisen lässt, dass namentlich in derselben durch Schwefelammonium kein weisser Niederschlag entsteht (Zink).

Das metallinische Cadmium erleidet keine erhebliche Anwendung, bei billigem Preise würde es in vielen Fällen das Zink vertreten können, vor welchem es sich durch schönere Farbe und grössere Zähigkeit auszeichnet. Eine Legirung von Cadmium und Zink, in Feilspänen mit Quecksilber zu einem Amalgame geknetet, ist zum Plombiren der Zähne empfohlen worden. Das anfangs weiche Amalgam erhärtet sehr bald. Varrentrapp fand in einer solchen Legirung 2 Thle. Zinn, 1 Thl. Cadmium; Otto fand in einer solchen 2 Thle. Zinn, 3 Thle. Cadmium. Das Cadmium wird nur in unbeträchtlicher Menge in Deutschland, hauptsächlich in Oberschlesien, gewonnen. Auf den rheinisch-westphälischen Hütten wird es nicht mehr dargestellt, dagegen zu Engis in Belgien cadmiumhaltiger Zinkstaub verarbeitet.

Das Spectrum des Cadmiums wird vermittelst Bromcadmiums oder Chlorcadmiums in der Bunsenflamme oder von kohlensaurem Cadmium im Knallgasgebläse (Mitscherlich) erhalten und enthält hauptsächlich drei Linien, Cd_α, Cd_β, Cd_δ, von denen die erstere in der Nähe der Sonnen-

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **58**, 357. — [2]) Chem. Soc. J. **33**, 281. — [3]) Chem. News **6**, 135.

linie *b*, die beiden folgenden hinter *F* liegen. Eine vierte Linie, Cd_γ, ist wenig hell. Im Funken liefert die Lösung von Cadmiumchlorid ein ausgezeichnetes Spectrum, das die kleinsten Spuren von Cadmium verräth. Die Wellenlängen der Hauptlinien sind nach Thalèn 6438 (Orange), 5378 (Ende von Gelb), 5338, 5085 (Grün), 4799, 4677 (Blau).

Das Atomgewicht des Cadmiums ist nach den älteren Bestimmungen von Stromeyer 111·48, v. Hauer[1]) fand es durch Ueberführung von schwefelsaurem Cadmium in Schwefelcadmium, in einem Strome Schwefelwasserstoff in drei Bestimmungen zu 111·998, Dumas[2]) durch Analyse des Chlorcadmiums im Mittel von 6 Versuchen zu 112·24, Lenssen[3]) durch Analyse des oxalsauren Salzes im Mittel von 3 Versuchen zu 112·052 (O = 16).

Cadmium und Sauerstoff.

Es ist nur ein Oxyd des Cadmiums mit Sicherheit gekannt, das basische Oxyd, CdO. Marchand[4]) gibt an, dass durch Erhitzen des oxalsauren Cadmiums in einer Retorte bei einer dem Schmelzpunkte des Bleies nahen Temperatur ein grünes Suboxyd erhalten werde, welchem Quecksilber kein Metall entziehe, das aber beim Behandeln mit verdünnten Säuren in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes, allmälig auch in Lösung gehendes Metall zerfalle. A. Vogel[5]) fand das bei der Behandlung mit verdünnter Essigsäure zurückbleibende Metall aus mikroskopisch-glänzenden Kügelchen bestehend und es zeigte sich in dem Präparate, je nach der Temperatur, bei welcher es dargestellt wurde, eine verschiedene Menge von Oxyd; er hält das Suboxyd daher für ein Gemenge von Oxyd und Metall.

Cadmiumoxyd.

Formel: CdO. — Moleculargewicht = 128. — In 100: Cd = 87·5, O = 12·5.

Man erhält dies basische Oxyd durch Verbrennen des Metalls, durch Glühen von kohlensaurem Cadmium, von salpetersaurem Cadmium oder von Hydroxyd.

Das Oxyd zeigt je nach dem Wege, auf welchem es dargestellt worden, ein sehr verschiedenes Aeussere. Aus kohlensaurem Cadmium bereitet, ist es ein braungelbes, rothbraunes oder dunkelbraunes Pulver, das nach Karsten das specifische Gewicht 6·9502 besitzt. Durch anhaltendes Kochen von Cadmium in einem langhalsigen Kolben hat es Herapath[6]) in strahlig gruppirten Krystallnadeln erhalten. Aus salpetersaurem Cadmium bei hoher Temperatur gewonnen, ist es krystallinisch, bei

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **25**, 118; J. pr. Chem. **72**, 338. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **55**, 129. — [3]) J. pr. Chem. **79**, 281. — [4]) Pogg. Ann. **38**, 145. [5]) Jahresber. f. Chem. 1855, 390. — [6]) Berzel. Jahresber. **3**, 109.

auffallendem Lichte blauschwarz, bei durchfallendem Lichte dunkelbraun mit einem Striche ins Violette, zerrieben dunkelbraun. Die Krystalle zeigen sich unter dem Mikroskope als Octaëder (Schüler[1]). In den Rissen eines schadhaften Destillationsgefässes für Zink fand es Werther[2]) in grossen, schwarzbraunen, glänzenden Octaëdern, oder Combinationen desselben mit Ikositetraëdern, Würfeln und Rhombendodekaëdern vom specifischen Gewichte 8·111. Es ist feuerbeständig; mit Kohle gemengt an der Luft erhitzt, gibt es einen braunen Rauch von Oxyd, indem das reducirte und verdampfte Metall sich sogleich wieder oxydirt. Mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, wird es erst weiss, dann löst es sich, von kohlensaurem Ammonium wird es nicht aufgenommen (Unterschied, auch Scheidung von Zinkoxyd).

Das Hydroxyd wird durch Fällen der Lösung eines Cadmiumsalzes durch Aetzkali als weisser Niederschlag erhalten. Spurenweise krystallinisch entseht es, wenn Cadmium unter Ammoniakwasser mit Eisen oder Kupfer in Berührung ist (Nicklès[3]). Aus einer verdünnten Lösung des Salpetersäuresalzes gefällt und bei 100° C. getrocknet, hat es nach Schaffner[4]) obige Zusammensetzung (gef. 12·4 Proc. H_2O).

Die Cadmiumsalze gleichen im Allgemeinen den Zinksalzen, mit denen sie auch isomorph sind. Sie sind farblos, wenn die Säuren ungefärbt, schmecken zusammenziehend metallisch und wirken brechenerregend. Die Lösung derselben verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

Kalilauge und Natronlauge fällen daraus weisses Hydroxyd, das sich im Uebermaasse nicht löst (Unterschied von Zinksalzen). Weinsäure verhindert die Fällung; beim Kochen der verdünnten Flüssigkeit scheidet sich Cadmiumhydroxyd ab (Unterschied, auch Scheidung von Zink, Aubel und Ramdohr[5]).

Ammoniakflüssigkeit fällt sie weiss; der Niederschlag ist im Uebermaasse von Ammoniak leicht löslich.

Kohlensaure Alkalien fällen weisses kohlensaures Cadmium, das in kohlensaurem Ammonium nicht löslich ist (Unterschied von Zinksalzen und Scheidung des Cadmiums von Zink).

Phosphorsaures Natrium und oxalsaures Kalium fällen weiss.

Blutlaugensalz fällt weiss, der Niederschlag ist in Kalilauge unlöslich (Unterschied von Zinksalzen).

Neutrales chromsaures Kalium fällt die verdünnteren Lösungen nicht (Unterschied von Zinksalzen).

Schwefelwasserstoff fällt aus denselben, selbst bei grossem Ueberschusse an Säure, citronengelbes Schwefelcadmium (Unterschied von Zinksalzen und Scheidung des Cadmiums von Zink). Der Niederschlag gleicht im Aeusseren sehr dem Schwefelarsen, löst sich aber nicht, wie dieses, in Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit und Schwefelammonium.

Kohlensaures Baryum fällt in der Kälte aus den Lösungen kohlensaures Cadmium vollständig (Unterschied von Zink).

Zink fällt aus den Lösungen metallisches Cadmium (siehe oben).

Mit kohlensaurem Natrium auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, geben die Cadmiumsalze einen braunen Beschlag von Oxyd.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 43. — [2]) J. pr. Chem. 55, 118. — [3]) J. Pharm. [3] 12, 406. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 51, 168. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 103, 33.

Cadmiumsalze.

Chlorcadmium (Cadmiumchlorid, Cadmiumchlorür). Formel: $CdCl_2$. In 100: Cadmium 61·2, Chlor 38·8. — Die durch Behandeln von Cadmium, Cadmiumoxyd, Schwefelcadmium oder kohlensaurem Cadmium mit Salzsäure zu erhaltende Lösung des Salzes gibt beim Verdampfen wasserhaltige Prismen, $CdCl_2 + 2H_2O$, welche in trockner Luft verwittern. Das verwitterte Salz ist schmelzbar und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer perlglänzenden krystallinischen Masse. In höherer Temperatur sublimirt es in glänzenden Schuppen (Stromeyer), die an der Luft Glanz und Durchsichtigkeit verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. Der Siedepunkt des (wasserfreien) Salzes liegt nach Carnelley und Williams[1]) zwischen 861 und 954°, das specifische Gewicht ist nach Bödeker 3·625. 1 Thl. des Salzes löst sich bei

20° in 0·71 Thln. Wasser		80° in 0·70 Thln. Wasser	
40 „ 0·72 „ „		100 „ 0·67 „ „	
60 „ 0·72 „ „			

(Kremers[2]). Das specifische Gewicht der Lösungen ist bei 19·5° und einem Gehalte an wasserfreiem Salze auf 100 Thle. Wasser von

13 Thln.	1·1068	55·8 Thln.	1·4060
26·9 „	1·2106	72·5 „	1·5060
41·1 „	1·3100	114·2 „	1·7266

Versetzt man eine concentrirte wässerige Chlorcadmiumlösung mit concentrirter Salzsäure, so fällt Chlorcadmium aus. Leitet man aber dann in die Flüssigkeit einen Strom Salzsäure, so setzt sich das Chlorid in die Verbindung $CdCl_2, 2HCl + 7H_2O$ um. Dieselbe bildet grosse, glänzende Krystalle, welche an der Luft rauchen, indem sie unter Zersetzung Salzsäure abgeben (Berthelot[3]).

Das wasserfreie Chlorcadmium absorbirt, nach Croft, unter Wärmeentwickelung und Aufschwellen 6 Mol. Ammoniakgas, von denen an der Luft 4 Mol. entweichen. — Eine Lösung von Chlorcadmium in concentrirter Ammoniakflüssigkeit setzt beim Erkalten krystallinische Körner ab, welche, nach Croft[4]), 2 Mol. Ammoniak enthalten, der Formel $CdCl_2, 2NH_3$ entsprechend (Chlorcadmium-Ammoniak, Cadm(ium)-ammoniumchlorid). — Nach Schüler[5]) scheidet sich aus einer mit Ammoniakflüssigkeit im Uebermaasse versetzten Lösung von Chlorcadmium, bei freiwilligem Verdunsten oder auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, ein krystallinisches Chlorcadmium-Ammoniak von der Formel $CdCl_2, 6NH_3$ aus, aber v. Hauer (a. a. O.) konnte auf diesem Wege nur die Verbindung mit 2 Mol. Ammoniak erhalten, vielleicht weil die Verbindung, welche Schüler erhielt, schon beim Trocknen 4 Mol. Ammoniak verliert.

Das Chlorcadmium bildet mit den Chloriden RCl anderer Metalle, namentlich der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, Doppelchloride, die vorzüglich durch v. Hauer[6]) untersucht worden sind. Ihre Zusammensetzung entspricht, abgesehen von dem eventuellen Wassergehalte, den

[1]) Chem. Soc. J. **37**, 126. — [2]) Pogg. Ann. **103**, 57; **104**, 133. — [3]) Compt. rend. **91**, 1024. — [4]) Phil. Mag. J. **21**, 355; Berzel. Jahresber. **23**, 214. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 43, — [6]) Pharm. Centralbl. 1858, 292 u. 787; 1856, 766.

Formeln $4\,RCl, CdCl_2$ — $2\,RCl, CdCl_2$ — $RCl, CdCl_2$. Sie werden durch Verdampfen der gemischten Lösungen der Chloride erhalten.

Kalium-Cadmiumchlorid (Chlorcadmium-Kalium). — Croft[1]) gibt an, dass aus einer warmen, concentrirten Lösung von Chlorkalium und Chlorcadmium seidenglänzende Nadeln von der Formel $2\,KCl, CdCl_2 + H_2O$ anschiessen, die allmälig verschwinden und an deren Stelle grosse Rhomboëder der wasserfreien Verbindung $2\,KCl, CdCl_2$ treten. v. Hauer konnte diese Salze nicht erhalten; nach ihm krystallisirt aus der gemischten Lösung von 2 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Chlorcadmium beim Verdampfen die Verbindung $2\,KCl, 2\,CdCl_2 + H_2O$ in seidenglänzenden Nadeln aus. Die Mutterlauge gibt beim weiteren freiwilligen Verdampfen Granattoëder der Verbindung $4\,KCl, CdCl_2$. Die letzten Krystalle schiessen unmittelbar aus einer Lösung von 6 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Chlorcadmium an.

Ammonium-Cadmiumchlorid (Chlorcadmium-Ammonium). — Die Verbindungen $4\,NH_4Cl, CdCl_2$ und $2\,NH_4Cl, 2\,CdCl_2 + H_2O$ werden, nach v. Hauer, wie die entsprechenden Kaliumsalze erhalten. Die zweite Verbindung entsteht auch beim Kochen von Salmiaklösung mit Cadmiumoxyd und kohlensaurem Cadmium und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch aus.

Natrium-Cadmiumchlorid (Chlorcadmium-Natrium). — Eine gemischte Lösung gleicher Aequivalente Chlorcadmium und Chlornatrium gibt kleine, trübe, warzige Krystalle der Verbindung $2\,NaCl, CdCl_2 + 3\,H_2O$ (Croft, v. Hauer).

Calcium-Cadmiumchlorid. — Ein Salz, $CaCl_2, 2\,CdCl_2 + 7\,H_2O$, wird durch Eindampfen einer Lösung von 3 Mol. Chlorcalcium und 4 Mol. Chlorcadmium in feinen Nadeln oder beim Verdunsten der concentrirten Lösung über Chlorcalcium im Vacuum in schönen wohlausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser sehr leicht. Das Salz, $2\,CaCl_2, CdCl_2 + 12\,H_2O$, krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung von Chlorcadmium und überschüssigem Chlorcalcium in grossen, vierflächigen Krystallen.

Strontium-Cadmiumchlorid, $SrCl_2, 2\,CdCl_2 + 7\,H_2O$, krystallisirt aus der Lösung der Componenten zu gleichen Molecülen oder von 1 Mol. $SrCl_2$ und 2 Mol. $CdCl_2$ in sehr langen, wasserhellen, glänzenden, monoklinen Säulen.

Baryum-Cadmiumchlorid, $BaCl_2, 2\,CdCl_2 + 5\,H_2O$, krystallisirt aus der Lösung von 1 Mol. Chlorbaryum und 3 Mol. Chlorcadmium in wasserhellen, regulären Octaëdern und Tetraëdern. Durch Verdampfen einer Lösung gleicher Molecüle Chlorcadmium und Chlorbaryum erhält man grosse, gut ausgebildete, monokline Krystalle des Salzes $BaCl_2, CdCl_2 + 4\,H_2O$.

Magnesium-Cadmiumchlorid, $MgCl_2, 2\,CdCl_2 + 12\,H_2O$, schiesst aus der concentrirten Lösung der Componenten zu gleichen Molecülen oder von 2 Mol. Chlorcadmium und 1 Mol. Chlormagnesium in grossen, wasserhellen, rhombischen Säulen an. Die stark eingedampfte Lösung von 2 Mol.

[1]) Berzel. Jahresber. 23, 214.

Chlormagnesium und 1 Mol. Chlorcadmium gibt beim Erkalten grosse, zerfliessliche Krystalltafeln des Salzes $2 MgCl_2, CdCl_2 + 12 H_2O$.

Bromcadmium (Cadmiumbromid), $CdBr_2$. — Die Lösung des Bromids wird leicht durch Digestion von Cadmium mit Brom und Wasser erhalten. Sie gibt beim Verdampfen lange Nadeln, deren Wassergehalt 4 Mol. beträgt. Dieselben verwittern, entlassen bei 100° C. die Hälfte des Wassers, bei 260° C. alles Wasser (Rammelsberg). Das wasserfreie Salz entsteht auch durch Einwirkung von Bromdampf auf bis fast zum Glühen erhitztes Cadmium; es schmilzt bei hoher Temperatur und sublimirt wie das Chlorid; der Siedepunkt desselben liegt zwischen 806 und 812° (Carnelley und Williams[1]). Das specifische Gewicht desselben ist nach Bödeker und Giesecke 4·712 bis 4·91, das des Dampfes nach V. Meyer und C. Meyer[2]) = 9·25, entsprechend der Formel $CdBr_2$. Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist bei 19·5° und einem Gehalte an wasserfreiem Salze auf 100 Thle. Wasser von

29·8 Thln. . . .	1·2337
64·3 „ . . .	1·4690
94·1 „ . . .	1·6496

(Kremers). Ein Cadmiumbromhydrat wird in ähnlicher Weise wie die Chlorverbindung (S. 827) in schönen Krystallen erhalten.

Mit Ammoniak gibt das Bromcadmium zwei Verbindungen, $CdBr_2, 2NH_3$ und $CdBr_2, 4NH_3$, von welchen die erste aus einer Lösung von Bromcadmium in warmem wässerigem Ammoniak in Octaëdern krystallisirt, die zweite durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Bromcadmium erhalten wird. Mit Brommetallen vereinigt sich das Bromcadmium zu folgenden Verbindungen:

Kalium-Cadmiumbromid . .	$2KBr, 2CdBr_2 + H_2O$ $4KBr, CdBr_2$
Natrium-Cadmiumbromid .	$2NaBr, 2CdBr_2 + 5H_2O$
Baryum-Cadmiumbromid. .	$BaBr_2, CdBr_2 + 4H_2O$.

Dieselben werden entsprechend den Chlorverbindungen erhalten und sind in Wasser und in Weingeist löslich.

Jodcadmium (Cadmiumjodid), CdJ_2. — Die Lösung des Salzes ist wie die Lösung des Bromids zu erhalten. Vogel[3]) stellt es durch Eindampfen einer Lösung von 20 Thln. Jodkalium und 15 Thln. schwefelsaurem Cadmium zur Trockne, Ausziehen der Masse mit Weingeist und Krystallisiren dar. Es krystallisirt aus der eingedampften wässerigen oder alkoholischen Lösung in grossen, wasserhellen, sechsseitigen Tafeln von starkem Glanz, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer perlglänzenden Masse (Stromeyer). Es siedet zwischen 708 und 719°. Das specifische Gewicht ist nach Bödeker 4·576. 1 Thl. Jodcadmium löst sich nach Kremers[4]) bei

20° in 1·08 Thln. Wasser		80° in 0·86 Thln. Wasser	
40 „ 1·00 „	„	100 „ 0·75 „	„
60 „ 0·93 „	„		

[1]) Chem. Soc. J. 37, 126. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1292. — [3]) N. Repert. Pharm. 12, 393. — [4]) Pogg. Ann. 103, 57; 104, 133.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist bei 19·5⁰ und einem Gehalte an wasserfreiem Salze auf 100 Thle. Wasser von

21·4 Thln.	. . .	1·1681
43·7 „	. . .	1·3286
88·5 „	. . .	1·6139

Jodcadmium absorbirt Jodwasserstoffgas und löst sich leicht in gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure, aus welcher Lösung sich bei — 25⁰ eine schön krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich ein Jodhydrat, abscheidet (Berthelot).

Nach Rammelsberg[1]) absorbirt das Jodcadmium 6 Mol. Ammoniak. Die Lösung des Jodids in Ammoniakflüssigkeit gibt beim Erkalten und beim Verdampfen der Mutterlauge kleine Krystalle, welche 2 Mol. Ammoniak enthalten.

Mit Jodkalium bildet das Jodcadmium die Verbindung $2KJ, CdJ_2 + 2H_2O$. Nach gleicher Formel ist die Verbindung mit Jodammonium zusammengesetzt. Die Verbindung mit Jodnatrium, $2NaJ, CdJ_2$, enthält 6 Mol. Wasser, die mit Jodstrontium, SrJ_2, CdJ_2, 8 Mol., die mit Jodbarium, BaJ_2, CdJ_2, 5 Mol. (Croft, s. a. a. O.).

Fluorcadmium (Cadmiumfluorid), $CdFl_2$. — Schwer löslich in Wasser, leichter löslich bei Ueberschuss von Flusssäure (Berzelius[2]).

Chlorsaures Cadmium. — Aus der durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Cadmium und chlorsaurem Baryum erhaltenen Lösung schiessen beim Verdampfen prismatische, sehr zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Krystalle an, nach der Formel $Cd(ClO_3)_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt (Wächter[3]).

Ueberchlorsaures Cadmium, $Cd(ClO_4)_2$. — Die Auflösung des Oxydes in der Säure hinterlässt beim Verdampfen eine zerfliessliche, in Weingeist lösliche Krystallmasse (Serullas[4]).

Bromsaures Cadmium. — Die durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Cadmium und bromsaurem Baryum erhaltene Lösung des Salzes gibt beim Eindampfen über Schwefelsäure durchsichtige, rhombische Säulen, nach der Formel $Cd(BrO_3)_2 + H_2O$ zusammengesetzt. Aus der Lösung derselben in erwärmter Ammoniakflüssigkeit scheidet sich, beim Verdunsten unter einer Glocke neben gebranntem Kalk, bromsaures Cadmium-Ammoniak, $Cd(BrO_3)_2 + 3NH_3$, als Krystallmehl ab (Rammelsberg[5]).

Jodsaures Cadmium, $Cd(JO_3)_2$. — Beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Cadmium und jodsaurem Natrium fällt das Salz wasserfrei als krystallinisches Pulver nieder (Rammelsberg[6]).

Ueberjodsaures Cadmium. — Das Monocadmiumperjodat, $Cd(JO_4)_2$, entsteht, nach Rammelsberg[7]), durch Behandeln von kohlensaurem Cadmium mit heisser, wässeriger Ueberjodsäure als schweres, weisses Pulver, das Tetracadmiumperjodat, $Cd_4J_2O_{11} + 3H_2O$, in

---

[1]) Pogg. Ann. 48, 153. — [2]) Pogg. Ann. 1, 26. — [3]) J. pr. Chem. 30, 321. — [4]) Berz. Jahresber. 12, 117. — [5]) Pogg. Ann. 55, 74. — [6]) Daselbst 44, 566. — [7]) Pogg. Ann. 134, 516.

gleicher Weise bei Anwendung von weniger Ueberjodsäure. Lässt man die bei diesen Salzen erhaltenen Mutterlaugen verdunsten, so scheidet sich Dicadmiumperjodat, $Cd_2J_2O_9 + 9H_2O$, in kleinen, stark glänzenden, rhomsischen Krystallen aus. Es ist in Wasser unlöslich. Ein Tricadmiumperjodat, $C_3J_2O_{10} + 5H_2O$, wird durch Zusatz von Mononatriumperjodat zu einer Lösung von Cadmiumsulfat als weisser Niederschlag erhalten.

Schwefligsaures Cadmium, $CdSO_3$. — Die Auflösung des Kohlensäuresalzes in wässeriger schwefliger Säure gibt beim Abdampfen das Salz krystallinisch. Es ist wasserfrei — die Analyse gab so viel schwefelsaures Cadmium, als 66·25 Proc. Oxyd entsprach — oxydirt sich langsam an der Luft, löst sich schwer in Wasser, entwickelt beim Erhitzen schweflige Säure und lässt Cadmiumoxyd, Schwefelcadmium und Schwefelsäuresalz zurück (Rammelsberg). Das Verhalten des metallischen Cadmiums gegen schweflige Säure ist im Allgemeinen, 1. Abth., S. 630, schon besprochen; es entstehen Schwefligsäuresalz und Schwefelcadmium. Fordos und Gélis[1]), welche das Verhalten untersuchten, erhielten aus der entstehenden Lösung, beim Concentriren ohne Erwärmung, schwer lösliche Krystalle, welche der Formel $CdSO_3 + 2H_2O$ entsprachen (55·95 Oxyd). Eben dieselben Krystalle entstehen nach Muspratt[2]) aus dem voluminösen, durch Alkohol in einer Lösung von schwefligsaurem Cadmium hervorgebrachten Niederschlage, wenn derselbe ruhig in der Flüssigkeit verbleibt. — Das, wie die Zinkverbindung zu erhaltende schwefligsaure Cadmium-Ammoniak zeigte sich nach der Formel $CdSO_3 + NH_3$ zusammengesetzt (Rammelsberg). Schüler hat auch ein Doppelsalz von schwefligsaurem Ammonium und schwefligsaurem Cadmium, $CdSO_3, (NH_4)_2SO_3$, dargestellt (a. a. O.).

Schwefelsaures Cadmium, Cadmiumsulfat. Wasserfrei. — Formel: $CdSO_4$. — In 100: Cadmiumoxyd 61·54, Schwefelsäure 38·46.

Eine Lösung des Salzes wird durch Behandeln von Cadmium, Cadmiumoxyd oder kohlensaurem Cadmium mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Bei Anwendung von metallischem Cadmium setzt man zweckmässig, um die Einwirkung zu befördern, etwas Salpetersäure hinzu, von welcher dann ein etwaiger Ueberschuss durch Verdampfen zu entfernen ist. Die Lösung liefert beim Eindampfen grosse, farblose Krystalle des Salzes. Stromeyer gibt den Wassergehalt desselben zu 4 Mol. an, während v. Hauer[3]) durch freiwilliges Verdampfen einer solchen Lösung Krystalle erhielt, die im Aeusseren mit denen Stromeyer's übereinstimmten, aber nach der Formel $3CdSO_4 + 8H_2O$ zusammengesetzt waren. Sie verloren bei 100° C. 5 Mol. Wasser und wurden undurchsichtig, beim schwachen Glühen entliessen sie den Rest desselben ohne Verlust von Säure. Bei stärkerem Glühen entwich die Hälfte der Schwefelsäure, indem das Salz $2CdO, SO_3$ hinterblieb, bei sehr anhaltendem Glühen noch ein Theil der übrigen Schwefelsäure. — Muthmaasslich dasselbe Salz ist es, welches H. Rose aus einer heissen Lösung erhielt und für welches er die Formel $CdSO_4 + 2^1/_2 H_2O$ gibt. — Rammelsberg[4]) fand die

---

[1]) Compt. rend. **16**, 1070; J. pr. Chem. **29**, 288. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **64**, 242. — [3]) J. pr. Chem. **64**, 477. — [4]) Pogg. Ann. **94**, 507.

monoklinen Krystalle der Formel $CdSO_4 + 3H_2O$ entsprechend, hält jetzt[1]) aber auch die v. Hauer aufgestellte Formel für die wahrscheinliche. Das Salz hat dann gleiche Zusammensetzung mit dem schwefelsauren Didymoxyd und lässt sich als isomorph mit demselben betrachten. 0·59 Thle. des Salzes werden bei 23° von 1 Thl. Wasser gelöst, nicht viel mehr in der Hitze. Die gesättigte Lösung siedet bei 102° und wird von Weingeist unter Ausscheidung desselben Salzes gefällt. Das specifische Gewicht ist nach Giesecke 3·05, nach Buignet 2·939.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Cadmium, welche überschüssige Säure enthält, bei Siedhitze concentrirt, so resultiren warzenförmige Krystalle von $CdSO_3 + H_2O$ (Kühn, v. Hauer). Dies Salz fällt auch als Krystallpulver nieder, beim Zugeben von concentrirter Schwefelsäure zu einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Cadmium. Es entlässt bei 100° das Wasser vollständig.

Kühn hat auch ein Salz von der Formel $2CdSO_4 + H_2O$ dargestellt.

In höherer Temperatur verliert das schwefelsaure Cadmium, wie schon oben gesagt, die Hälfte der Säure mit Zurücklassung von tetrahydroxylschwefelsaurem Salze, das sich in heissem Wasser schwierig löst und aus der Lösung in Schuppen anschiesst, die der Formel $2CdO, SO_3 + H_2O$ oder $SO(O_4Cd_2) + H_2O$ entsprechen (Stromeyer).

Es ist wahrscheinlich, dass auch ein dem Zinkvitriole gleich zusammengesetztes, 7 Mol. Wasser enthaltendes schwefelsaures Cadmium existirt, wenigstens spricht dafür der Umstand, dass nach Mitscherlich das schwefelsaure Cadmium mit schwefelsaurem Ammonium und schwefelsaurem Kalium Doppelsalze bildet, welche 6 Mol. Wasser enthalten, die also zu der bekannten Gruppe gehören. v. Hauer hat dies bestätigt. Das schwefelsaure Cadmium-Ammonium, $(NH_4)_2SO_4, CdSO_4 + 6H_2O$, ist luftbeständig, hat Fettglanz und fühlt sich fettig an. Es krystallisirt monoklin und hat ein specifisches Gewicht von 2·073 (Schiff). Man muss es sehr sorgfältig trocknen, um den richtigen Wassergehalt zu finden, da die Krystalle Wasser mechanisch einschliessen. Ueber Schwefelsäure lässt es sich nicht trocknen, weil es dabei verwittert, bei 100° C. verliert es 6 Mol. Wasser. — Das entsprechende Kaliumsalz, $K_2SO_4, CdSO_4 + 6H_2O$, ist schwierig zu erhalten; am besten bereitet man es durch Sättigen einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium mit kohlensaurem Cadmium, Hinzufügen von etwas Schwefelsäure und freiwilliges Verdampfen. Die Krystalle zersetzen sich sehr leicht, selbst in der Mutterlauge, an der Luft werden sie bald trübe und verwittern. Das specifische Gewicht derselben ist 2·438 (Schiff). Leichter ist das Doppelsalz mit $1^1/_2$ Mol. (monokline Krystalle) und 2 Mol. Wasser (triklin) zu erhalten.

Schwefelsaures Cadmium-Natrium krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung gleicher Molecüle der beiden constituirenden Salze in kleinen, warzenförmigen Krystallen, welche nach der Formel $Na_2SO_4, CdSO_4 + 2HO$ zusammengesetzt sind.

Schwefelsaures Cadmium-Magnesium, $MgSO_4, CdSO_4 + 14H_2O$, erhält man nach dem Sättigen von verdünnter Schwefelsäure zur Hälfte mit kohlensaurem Magnesium und zur Hälfte mit kohlensaurem

[1]) Jahresber. f. Chem. 1857, 219.

Cadmium beim Verdunsten krystallisirt (Schiff[1]). Es verliert neben Schwefelsäure 8 Mol. Wasser und hat ein specifisches Gewicht von 1·983.

Man hat das schwefelsaure Cadmium wie den Zinkvitriol als Heilmittel bei Augenkrankheiten angewandt. — Das trockne Salz absorbirt, nach H. Rose, 6 Mol. Ammoniak. Giesst man eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Cadmium in Weingeist, so scheiden sich kleine, gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $CdSO_4, 4NH_3 + 9H_2O$ ab[2]). In einem Strome Wasserstoffgas geglüht, gibt es nicht, wie das Zinksalz, ein Oxysulfid, sondern Sulfid (Schüler, a. a. O.).

Unterschwefelsaures Cadmium, CdS_2O_6. — Die Lösung des Kohlensäuresalzes in wässeriger Unterschwefelsäure gibt beim Verdampfen eine krystallinische, zerfliessliche Salzmasse (Heeren[3]), die, in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst, beim Verdampfen die Verbindung $CdS_2O_6 + 4NH_3$ als Krystallmehl fallen lässt, gemengt mit Oxydhydrat (Rammelsberg[4]).

Unterschwefligsaures Cadmium. — Eine Lösung des in Wasser und Weingeist äusserst löslichen Salzes wird wie die Lösung des Zinksalzes erhalten. Sie gibt beim Verdampfen kein festes Salz, sondern zersetzt sich bei starker Concentration.

Tetrathionsaures Cadmium. — Wird als zerfliessliche Krystallmasse durch Wechselzersetzung zwischen tetrathionsaurem Blei und schwefelsaurem Cadmium erhalten (Kessler[5]).

Selenigsaures Cadmium wird als weisser Niederschlag durch Zusatz von selenigsaurem Ammonium zu Chlorcadmiumlösung erhalten (Muspratt[6]).

Selensaures Cadmium, $CdSeO_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in rhombischen durchsichtigen und diamantglänzenden Tafeln vom specifischen Gewichte 3·632. Das Salz bildet mit selensauren Alkalien, ähnlich wie das schwefelsaure Salz, Doppelsalze. Das Ammoniumdoppelsalz, $(NH_4)_2SeO_4, CdSeO_4 + 6H_2O$, krystallisirt monoklin (specifisches Gewicht 2·307), das Salz $(NH_4)_2SeO_4, CdSeO_4 + 2H_2O$ triklin (specifisches Gewicht 3·376, Topsoë), das Kaliumsalz, $K_2SeO_4, CdSeO_4 + 2H_2O$, triklin (v. Hauer).

Salpetersaures Cadmium. Aus der Lösung des Salzes werden beim Verdampfen zerfliessliche, auch in Weingeist lösliche Säulen oder Nadeln erhalten, nach der Formel $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$ zusammengesetzt (Stromeyer, v. Hauer). Das Salz schmilzt nach v. Hauer bei 100°, nach Ordway[7]) bei 59.5° und siedet bei 132°. Das specifische Gewicht der Lösungen ist nach B. Franz[8]) bei einem Procentgehalte an wasserfreiem Salze von:

5 . . .	1·0528	25 . . .	1·2842
10 . . .	1·0978	30 . . .	1·3566
15 . . .	1·1516	35 . . .	1·4372
20 . . .	1·2134	40 . . .	1·5372

[1]) Ann. Chem. Pharm. 104, 325; 107, 64. — [2]) Malaguti und Sarzeau, Ann. chim. phys. [3] 9, 431; Müller, Ann. Chem. Pharm. 149, 70. — [3]) Pogg. Ann. 7, 72 u. 171. — [4]) Daselbst 58, 298. — [5]) Pogg. Ann. 74, 249. — [6]) Chem. Soc. Q. J. 2, 65. — [7]) Sill. Am. J. [2] 27, 14. — [8]) J. pr. Chem. [2] 5, 274.

Ein basisches Salz, $Cd\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_3}{OH} + H_2O$, entsteht nach H. Klinger[1]) durch vorsichtiges Erhitzen von Cadmiumnitrat oder durch Auflösen von Cadmiumhydroxyd in heisser Cadmiumnitratlösung in irisirenden, scheinbar rhombischen Blättchen.

Salpetrigsaures Cadmium. Das neutrale Salz, $Cd(NO_2)_2 + H_2O$, wird durch Wechselzersetzung zwischen schwefelsaurem Cadmium und salpetrigsaurem Baryum und Eindampfen der erhaltenen Lösung unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung als gelbe, zerfliessliche Masse erhalten. Wird das trockne Salz, die wässerige oder alkoholische Lösung erhitzt, so entsteht ein basisches Salz, $2CdO, N_2O_3$, als weisses Pulver (Lang, Hampe[2]).

Orthophosphorsaures Cadmium. — Die neutralen Lösungen der Cadmiumsalze werden durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium weiss gefällt (Stromeyer).

Pyrophosphorsaures Cadmium, $Cd_2P_2O_7$. — Durch Wechselzersetzung als schweres, weisses Pulver zu erhalten, das sich in schwefliger Säure löst und aus dieser Lösung beim Erhitzen in perlmutterglänzenden Blättchen niederfällt (Schwarzenberg[3]). Erhitzt man das Salz mit Wasser längere Zeit auf 280 bis 300°, so entsteht gelöst bleibendes saures orthophosphorsaures Cadmium und unlösliches neutrales orthophosphorsaures Salz (Reynoso[4]).

Metaphosphorsaures Cadmium scheidet sich auf Zusatz von Metaphosphorsäure und Ammoniak zu einer Lösung von salpetersaurem Cadmium ab und ist in viel überschüssigem Ammoniak löslich (Persoz[5]).

Phosphorigsaures Cadmium, $CdHPO_3 + 3H_2O$. — Die Lösung von schwefelsaurem Cadmium wird durch eine Lösung von phosphorigsaurem Ammonium weiss gefällt (H. Rose[6]).

Unterphosphorigsaures Cadmium. — Durch Auflösen des Kohlensäuresalzes in der wässerigen Säure entsteht eine Lösung, welche, im Vacuum verdunstet, kleine Krystalle gibt (H. Rose[7]).

Arsensaures Cadmium. — Das neutrale Salz, $Cd_3(AsO_4)_2$, entsteht als gallertartiger Niederschlag durch Zusatz von neutralem arsensaurem Natrium zu wässerigem schwefelsaurem Cadmium und enthält Krystallwasser, das beim Glühen entweicht (Salkowski[8]). Das einfach saure Salz, $CdHAsO_4 + H_2O$, entsteht nach Demel[9]) entsprechend dem analogen Zinksalze, durch Abdampfen von Cadmiumoxyd mit Arsensäurelösung und bildet feine, weisse, starkglänzende Nadeln. Durch einfach saures arsensaures Natrium entsteht in Lösungen von Cadmiumsulfat ein gallertartiger, rasch dicht werdender Niederschlag von der Zusammensetzung $5CdO, 2As_2O_5 + 5H_2O$ (Salkowski). Dieselbe Verbindung entsteht nach Demel durch Behandeln des einfach sauren Salzes mit Wasser.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1883, 997. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 125, 334. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 65, 153. — [4]) Ann. chim. phys. [3] 45, 107. — [5]) Ann. chim. phys. 56, 334. — [6]) Pogg. Ann. 9, 41; Rammelsberg, Pogg. Ann. 132, 488. — [7]) Daselbst 12, 91. — [8]) J. pr. Chem. 104, 129. — [9]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1279.

Borsaures Cadmium. — Boraxlösung fällt aus der Lösung von schwefelsaurem Cadmium ein schwer lösliches, weisses Pulver (Stromeyer). Der aus heissen Lösungen erhaltene Niederschlag hat, nach H. Rose[1]), ausgepresst die Zusammensetzung $3\,CdO, 2\,B_2O_3 + 3\,H_2O$, enthält aber noch schwefelsaures Natrium und basisch schwefelsaures Cadmium.

Kohlensaures Cadmium, $CdCO_3$. — Die Verwandtschaft des Cadmiumoxyds zur Kohlensäure ist sehr gross, weit grösser als zum Wasser, daher kommt es, dass aus den Lösungen der Cadmiumsalze durch kohlensaure Alkalien Niederschläge gefällt werden, welche fast aus neutralem kohlensaurem Cadmium bestehen und nur wenig Oxydhydrat enthalten. Der Niederschlag hat, nach Stromeyer, die Zusammensetzung $CdCO_3$, nach Lefort[2]) $2\,CdCO_3 + H_2O$. Das specifische Gewicht ist annähernd 4·4938.

Cyancadmium (Cadmiumcyanid), $CdCy_2$. — Frisch gefälltes Cadmiumhydroxyd löst sich, nach Rammelsberg, in wässeriger Blausäure. Die Lösung gibt verdampft weisse, luftbeständige, wasserfreie Krystalle, welche nach Joannis[3]) aus einem Oxycyanide, $2\,CdCy_2, CdO + 5\,H_2O$, bestehen. Nach Fresenius und Haidlen, Wittstein und Gmelin erzeugt Cyankalium in Lösungen der Cadmiumsalze einen weissen oder gelblichen, voluminösen Niederschlag von Cyancadmium, $CdCy_2$, im Uebermaasse von Cyankalium löslich. Dies ist später auch von Schüler bestätigt worden. Die Lösungen müssen concentrirt und neutral sein.

Kalium-Cadmiumcyanid (Cyancadmium-Kalium), $2\,KCy, CdCy_2$. Man erhält das Doppelcyanid am bequemsten durch Verdampfen einer mit Cyankalium vermischten Auflösung von essigsaurem Cadmium. Es krystallisirt wie das Zinksalz in farblosen, stark glänzenden, luftbeständigen Octaëdern, löst sich in 3 Thln. kaltem Wasser, in gleichen Theilen siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Aus der wässerigen Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium. Säuren machen daraus Blausäure frei. In der Lösung anderer Metallsalze bringt die Lösung des Doppelcyanids meistens Niederschläge hervor (Rammelsberg[4]).

Ferrocyancadmium, Cd_2FeCy_6. — Der weisse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in der Lösung der Cadmiumsalze hervorbringt. — Die Auflösung von Cyancadmium-Kalium fällt Eisenoxydul gelb; der Niederschlag wird an der Luft grün.

Ferricyancadmium, $Cd_3(FeCy_6)_2$. — Der blassgelbe Niederschlag, welcher durch rothes Blutlaugensalz in Cadmiumsalzlösungen hervorgebracht wird (Wittstein[5]).

Rhodancadmium (Cadmiumrhodanid, Sulfocyancadmium), $Cd(SCN)_2$. — Die durch Behandeln von kohlensaurem Cadmium mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure erhaltene Lösung des Salzes lässt dasselbe beim Verdampfen im Wasserbade in sehr kleinen, glänzenden Krystallen fallen. — Es löst sich in Ammoniakflüssigkeit; die Lösung gibt

[1]) Pogg. Ann. 88, 299. — [2]) J. Pharm. (3) 12, 406. — [3]) Compt. rend. 93, 271. — [4]) Pogg. Ann. 38, 364. — [5]) Rep. d. Pharm. 63, 314.

Krystalle von Rhodancadmium-Ammoniak, $Cd(SCN)_2, 2NH_3$ (Meitzendorff. Siehe Rhodanzink).

Kieselfluorcadmium. — Leicht löslich in Wasser, beim Verdampfen der Lösung in langen Säulen anschiessend, die in der Wärme leicht verwittern (Berzelius).

Chromsaures Cadmium. — Die Lösung des Cadmiumhydroxyds oder kohlensauren Cadmiums in Chromsäure gibt beim Verdampfen keine Krystalle. — Der Niederschlag, welchen neutrales chromsaures Kalium aus einer concentrirten neutralen Lösung der Cadmiumsalze fällt, verwandelt sich, wenn er mit Wasser ausgekocht wird, bis er die Farbe nicht mehr verändert, in ein schweres, krystallinisches, hoch orangefarbenes basisches Salz, nach der Formel $5CdO, 2CrO_3 + 8H_2O = 2CdCrO_4 + 3Cd(OH)_2 + 5H_2O$ zusammengesetzt. Freese[1]) erhielt durch Vermischen kochender Lösungen von neutralem Kaliumchromat und schwefelsaurem Cadmium ein Salz, $2CdO, CrO_3 + H_2O$, und nach ihm hat auch das vorhergehende Salz diese Zusammensetzung. Versetzt man eine Lösung von 10 Thln. Cadmiumsulfat mit 7·6 Thln. neutralem Kaliumchromat, so entsteht nach Preis und Raymann[2]) ein lichtgelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag von der Zusammensetzung $3CdO, K_2O, 3CrO_3 + 3H_2O$, der durch kochendes Wasser in eines der vorhergehenden Salze übergeht.

Chromsaures Cadmium-Ammoniak, $CdCrO_4 + 4H_3N + 3H_2O$, wird wie die oben erwähnte Zinkverbindung erhalten. Sie tritt in kleinen, durchsichtigen, lebhaft gelben, sechsseitigen, zugespitzten Pyramiden auf (Malaguti und Sarzeau[3]).

Molybdänsaures Cadmium, $CdM\varrho O_4$, wird durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. molybdänsaurem Natrium, 7 Thln. Chlorcadmium und 6 Thln. Kochsalz in gelben, glänzenden Blättchen erhalten (Schultze[4]).

Wolframsaures Cadmium. — Das wasserfreie Salz, $CdWoO_4$, ist von Geuther und Forsberg[5]) durch Zusammenschmelzen von 4 Thln. wolframsaurem Natrium, 11 Thln. Chlorcadmium und 16 Thln. Kochsalz in farblosen Krystallen erhalten. Zettnow[6]) gibt an, ein Salz von gleicher Zusammensetzung in derselben Weise als canariengelbes Pulver erhalten zu haben. Versetzt man die Lösung eines Cadmiumsalzes mit wässerigem, normalem, wolframsaurem Kalium oder Natrium, so entsteht ein weisser Niederschlag von wasserhaltigem, neutralem, wolframsaurem Cadmium, $CdWO_4 + 2H_2O$.

Metawolframsaures Cadmium, $CdW_4O_{13} + 10H_2O$, wird durch Wechselzersetzung zwischen schwefelsaurem Zink und metawolframsaurem Baryum in glänzenden Quadratoctaëdern erhalten (Scheibler[7]).

Versetzt man wässeriges Cadmiumsulfat mit wolframsaurem Ammonium, $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6H_2O$, so entsteht ein voluminöser, nach dem Trocknen

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 478. — [2]) Sitzungsber. d. k. k. böhm. Ges. der Wissensch. Prag 1880. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **9**, 431. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 49. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **120**, 268 — [6]) Pogg. Ann. **130**, 240. — [7]) J. pr. Chem. **83**, 373.

lichtgelber Niederschlag von der Zusammensetzung $3(NH_4)_2O, 12CdO, 35WO_3, 35H_2O$ (Lotz[1]).

Vanadinsaures Cadmium. — Durch Zusatz eines einfach vanadinsauren Alkalis zu einer concentrirten Lösung von Cadmiumsalz entsteht ein gelber, allmälig weiss werdender Niederschlag; aus dem Filtrate setzen sich später weisse Krystallrinden ab. Ein zweifach saures Salz ist nach Berzelius in Wasser löslich.

Cadmium und Schwefel.

Einfach-Schwefelcadmium.

Formel: CdS. — Moleculargewicht 144. — In 100: Cadmium 77·7, Schwefel 22·3.

Das seltene schottländische Mineral Greenockit ist krystallisirtes Schwefelcadmium. Die demantglänzenden, honiggelben Krystalle sind hexagonal (sechsseitige Prismen mit pyramidaler Zuspitzung), das specifische Gewicht derselben ist 4·8 bis 4·9.

Beim Zusammenschmelzen vereinigen sich Cadmium und Schwefel nicht leicht; leichter entsteht Schwefelcadmium, wenn man Cadmiumoxyd mit Schwefel glüht. Nach Sidot[2]) erhält man krystallisirtes Schwefelcadmium, wenn man Schwefeldampf über stark glühendes Cadmiumoxyd leitet. Der gewöhnlichste Weg zur Darstellung ist aber die Fällung einer Cadmiumsalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Auf diesem Wege erhalten, ist es von ausgezeichnet schön tiefgelber Farbe, so dass es als Malerfarbe sowohl in Wasser als Oel benutzt wird (*jaune brillant*). Es schmilzt erst bei Weissglühhitze und erstarrt dann beim Erkalten zu zarten, glimmerartigen Schuppen. Verdünnte Salzsäure wirkt wenig auf dasselbe, concentrirte zersetzt es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorcadmium. Ausser durch seine Feuerbeständigkeit unterscheidet es sich von dem ihm in der Farbe ähnlichen Schwefelarsen, wie erwähnt, durch die Unlöslichkeit in Kali, Ammoniak und Schwefelammonium. Ditte[3]) hat neuerdings angegeben, dass sich das Schwefelcadmium viel mehr in Schwefelammonium löse, als man bisher angenommen. Die Löslichkeit nimmt nach ihm beim Erwärmen zu und verdoppelt sich bei etwa 60°. Lässt man eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung langsam erkalten, so erhält man kleine, durchscheinende Krystalle von Schwefelcadmium. Nach Ditte enthält eine mit Schwefelcadmium gesättigte Lösung von Schwefelammonium etwa 2 g im Liter. Alkalisulfide haben ein bei Weitem geringeres Lösungsvermögen. Fresenius[4]) hat jedoch diese Angaben Ditte's nicht be-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 91, 49. — [2]) Compt. rend. 62, 999. — [3]) Compt. rend. 85, 402. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 20, 236.

stätigen können. Er fand, dass Schwefelcadmium in den Schwefelammoniumlösungen, wie man sie in der Analyse anwendet, nur unbedeutend löslich ist.

Schmilzt man das auf nassem Wege erhaltene Schwefelcadmium mit 10 Thln. eines Gemenges von kohlensaurem Kalium und Schwefel in einem Porcellantiegel, lässt man dann langsam erkalten und zieht man die Masse mit Wasser aus, so bleibt das Sulfid in der Form des Greenockits zurück (Schüler[1]).

Fünffach-Schwefelcadmium.

Diese Verbindung, CdS_5, entsteht, nach Schiff[2]), durch Fällen eines neutralen Cadmiumsalzes mit wässerigem Fünffach-Schwefelkalium, als hellgelbes Pulver, das ganz der entsprechenden Zinkverbindung (S. 803) gleicht.

Cadmium und Selen.

Selendampf und geschmolzenes Cadmium vereinigen sich unter starker Licht- und Wärmeentwickelung zu gelblichen Kugeln, welche, unter Borax geschmolzen, einen schwarzgrauen krystallinischen Regulus vom Ansehen der Zinkblende liefern und die Zusammensetzung $CdSe$ besitzen. Das specifische Gewicht der Verbindung ist = 8·79 (Little[3]). Nach Uelsmann[4]) fällt Selenwasserstoff aus einer Chlorcadmiumlösung einen dunkelbraunen Niederschlag von Selencadmium, der sich in Salzsäure unter Entwickelung von Selenwasserstoff löst.

Cadmium und Phosphor.

Die direct erhaltene Verbindung ist schwach metallglänzend, sehr spröde, löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas (Stromeyer). Vigier erhielt es wie das Phosphorzink in grauen, zerbrechlichen Nadeln oder als geschmolzene Masse, Emmerling[5]) als zusammengesinterte, graue, stellenweise silberweisse Masse von der Zusammensetzung Cd_2P. Ein Cadmiumarsenür, $AsCd_3$, ist von Descamps[6]) durch Reduction von Cadmiumarseniat mit Cyankalium als weisse oder schwach rothe Metalllegirung vom specifischen Gewichte 6·26 erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 34. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 74. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 211. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **116**, 122. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 152. — [6]) Compt. rend. **86**, 1022 u. 1065.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Cadmiums.

Das Cadmium wird aus sauren Lösungen am besten durch kohlensaures Kalium als kohlensaures Cadmium gefällt. Der Niederschlag gibt, geglüht, Cadmiumoxyd. Auch als schwefelsaures Cadmium lässt es sich bestimmen, in ähnlicher Weise wie Magnesium als schwefelsaures Salz (S. 762). Von allen vorhergehenden Metallen lässt sich das Cadmium durch Schwefelwasserstoff scheiden. Aus dem erhaltenen Schwefelcadmium kann die Menge des Cadmiums oder Oxyds berechnet werden, aber besser ist es in der Regel, dasselbe feucht in concentrirter Salzsäure zu lösen und aus dieser Lösung dann kohlensaures Cadmium niederzuschlagen. In Bezug auf die Scheidung des Cadmiums von Zink durch Schwefelwasserstoff siehe S. 821. Aubel und Ramdohr empfehlen den S. 826 angedeuteten Weg der Scheidung. Maassanalytisch lässt sich das Cadmium nach Gibbs[1]) in der Weise bestimmen, dass man aus der Cadmiumsalzlösung durch überschüssige Oxalsäure und viel starken Alkohol oxalsaures Cadmium fällt, den Niederschlag mit Alkohol auswäscht, in Salzsäure löst und die Oxalsäure mit Chamäleon bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 7, 259; W. G. Leison, daselbst 10, 343.

Metalle der Kupfergruppe.

Diese Gruppe umfasst die Elemente Kupfer, Silber, Quecksilber. Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von ihrem Atomgewichte zeigt folgende Tabelle:

	Kupfer	Silber	Quecksilber
Specifisches Gewicht . .	8·95	10·57	13·59
Atomvolum	7·2	10·2	14·7
Schmelzpunkt.	1054°[1]	954°[1]	— 39·4°
Atomgewicht	63·4	107·66	199·8.

Die Metalle dieser Gruppe erscheinen in einer Reihe von Verbindungen einwerthig, sind aber in Wirklichkeit mindestens zweiwerthig, wie folgende Zusammenstellung ihrer Oxyde und Chloride ergibt:

Cu_2O	Ag_2O	Hg_2O
CuO	—	HgO
Cu_2Cl_2	Ag_2Cl_2	Hg_2Cl_2
$CuCl_2$	—	$HgCl_2$.

Dass die Moleculargrösse der Chlorüre die durch die Formel ausgedrückte und nicht nur halb so gross ist, ist bei dem Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) durch eine Dampfdichtebestimmung nachgewiesen. Die Dampfdichte des Quecksilberchlorürs entspricht der Formel $HgCl$, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Verdampfungstemperatur Dissociation des Dampfes in Hg und $HgCl_2$ eintritt, wodurch ebenfalls Uebereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Dichte erhalten wird (vergl. bei Quecksilberchlorür). Das Chlorsilber ist bei zu hoher Temperatur flüchtig, als dass eine Dampfdichtebestimmung ausführbar wäre.

Wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich ist, bildet das Silber nur die erste Reihe von Verbindungen und kann daher auch als einwerthig betrachtet werden. Es hat in seinen Salzen viel Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen.

Die Chloride der Metalle der Kupfergruppe sind in Wasser löslich ($CuCl_2$, $HgCl_2$), die Chlorüre unlöslich (Cu_2Cl_2, Ag_2Cl_2, Hg_2Cl_2). Die Oxyde und Oxydule sind sämmtlich unlöslich oder sehr schwer löslich. Die Sulfate und Nitrate sind im Allgemeinen löslich, die Phosphate, Arseniate und Carbonate unlöslich. Die Sulfide sind dunkel und in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, so dass sie aus den löslichen Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

---

[1]) Nach den neuesten Bestimmungen von Violle, Compt. rend. 89, 702.

Kupfer.

Literatur: Proust, Ann. chim. 32, 26; Crell. Ann. 1800, 1, 39; J. Phys. 51, 173; 53, 89; 59, 393; 79, 126.; Scher. J. 8, 290; 9, 388; Gilb. Ann. 25, 164. — A. Gehl, 6, 552. — Karsten, System der Metallurgie 5, 231; Schw. J. 66, 255. — Kane, Ann. chim. phys. 72, 265. — C. Bischoff, Das Kupfer und seine Legirungen. Berlin 1865.

Zeichen: Cu (*Cuprum*). — Atomgewicht = 63·4 (H = 1), 63·5 (O = 16).

Das Kupfer, wenn auch nicht das in grösster Menge auf der Erde vorhandene Metall, ist gewiss eines der verbreitetsten Metalle. Es war schon in den ältesten Zeiten, früher als das Eisen, bekannt und wurde in jenen Zeiten zu den schneidenden Werkzeugen und zu den Waffen benutzt. Von der Insel Cypern, welche den Griechen und Römern vorzüglich das Kupfer lieferte, hat es den Namen *aes cyprium* erhalten, woraus das Wort *Cuprum* entstanden ist. Die Alchemisten nannten das Kupfer *Venus*.

Das Kupfer findet sich auf der Erde gediegen in sehr beträchtlicher Menge, in Platten, baumförmig, eingesprengt, oft krystallisirt in Würfeln, Octaëdern u. s. w. China, Japan, Sibirien, Nordamerika (namentlich die Gegend am Lake superior), Schweden liefern vorzüglich gediegenes Kupfer.

Weit ausgebreiteter kommen aber die Kupfererze vor. Dieselben sind oder enthalten entweder Sauerstoffverbindungen oder Schwefelverbindungen des Kupfers. Bei der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers wird von denselben ausführlich die Rede sein.

In den Verwitterungsproducten, aus denen die Ackerkrume besteht, fehlt wohl selten eine Spur Kupfer; das Metall gelangt daraus in die Pflanzen, in denen es sich oft nachweisen lässt (Pottasche), und aus diesen kommt es in den thierischen Organismus, in welchem es ebenfalls aufgefunden ist. So fand Ulex[1]) in 1 g Asche animalischer Theile 0·0001 bis 0·012 g des Metalls, in der Asche von Platanen 0·012, in der von Buchenblättern bis 0·130 Proc. Auch viele Gewässer enthalten Kupfer; namentlich lässt es sich oft leicht in der ocherigen Ablagerung der Eisenwässer erkennen. Manche Grubenwässer sind so reich an Kupfererz, dass daraus das Kupfer gewonnen wird (Cementwässer)

Das Metall.

Das im Handel vorkommende Kupfer ist für die meisten chemischen Zwecke hinreichend rein. Besonders rein ist das zu dünnem Blech aus-

[1]) J. pr. Chem. 94, 376. Lossen (Jahresber. f. Chem. 1865, 671) meint, dass das Kupfer bei Ulex' Versuchen aus den von ihm angewandten kupfernen und messingenen Geräthen herrühren könne, Wicke (Wagn. Jahresber. 1866, 73) und Commaille haben aber Ulex' Angaben bestätigt.

gewalzte Kupfer, weil das Vorkommen fremder Metalle die Dehnbarkeit des Metalls beeinträchtigt, es also zur Darstellung von dünnem Blech unbrauchbar macht.

Durch Umschmelzen mit etwas Salpeter lässt sich das gewöhnliche Kupfer reiner erhalten, um aber das Blei, welches von dem Processe der Gewinnung oft darin vorkommt, zu entfernen, muss man dasselbe in Schwefelsäure auflösen, die Lösung verdünnen, wobei sich schwefelsaures Blei ausscheidet, daraus nach dem Filtriren durch möglichst reines Eisen oder Zink das Kupfer fällen und dies dann unter einer Decke von bleifreiem Glase oder Borax schmelzen. Das aus einer Lösung von Kupfervitriol durch Eisen oder Zink gefällte Kupfer ist, nachdem es auf gleiche Weise geschmolzen, sehr rein, besonders rein aber das galvanisch aus Kupfervitriollösung niedergeschlagene.

Im fein zertheilten Zustande erhält man das Kupfer durch Reduction seines Oxyds in einem Strome Wasserstoffgas, ferner: durch Glühen eines Gemenges aus 5 Thln. Kupferchlorür, 6 Thln. trocknem kohlensaurem Natrium und Salmiak, Auswaschen u. s. w. (Liebig und Wöhler[1]), endlich: durch Kochen einer concentrirten Kupfervitriollösung mit reinem destillirtem Zink, Digeriren des Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fliesspapier und schnelles Trocknen unterhalb 75° C., am besten in einem Strome Wasserstoffgas (Böttger[2]). — Wird eine Lösung von essigsaurem Kupfer (schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Kalium) mit phosphoriger Säure vermischt, so scheidet sich das Kupfer allmälig in zarten Flittern ab, ebenso, aber nur in geringer Menge, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit schwefliger Säure sättigt und dann so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfangs grün werdende Flüssigkeit wieder blau geworden und alle schweflige Säure ausgetrieben ist. Das auf diese Weise erhaltene schön blassrothe, krystallinisch schimmernde Pulver fand Wöhler[3]) bei Besichtigung unter dem Mikroskope aus den schönsten, glänzendsten, octaëdrischen Krystallen, meist sechsseitigen Tafeln bestehend.

Das Kupfer ist das einzige Metall, welches eine rothe Farbe besitzt. Das Roth ist ein helles Gelbroth, die tiefer rothe Farbe, welche das Kupfer gewöhnlich zeigt und welche man kupferroth nennt, rührt von einem dünnen Ueberzuge von Kupferoxydul her, sie verschwindet beim Beizen mit Salpetersäure.

Es krystallisirt in Würfeln und Octaëdern. So erhält man es durch langsame galvanische Fällung, durch Fällung mit Phosphor (Wöhler[4]), durch Schmelzen und Abgiessen des flüssigen Metalls nach theilweiser Erstarrung. Das natürliche gediegene Kupfer zeigt häufig gut ausgebildete Krystalle[5]).

---

[1]) Pogg. Ann. **21**, 582. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 172. — [3]) Daselbst **79**, 128. — [4]) Daselbst **39**, 126. — [5]) Unterwirft man eine vorher einige Minuten gekochte Lösung von essigsaurem Kupfer der Elektrolyse, so scheidet sich an der der positiven Elektrode zugewandten Seite der Kathode eine Metallschicht aus, welche nach Schützenberger (Compt. rend. **86**, 1265) aus einer allotropen Modification des Kupfers besteht. Dieselbe ist weniger roth als das gewöhnliche Kupfer und so ausserordentlich spröde, dass sie sich in einem Achatmörser zum feinsten Pulver zerreiben lässt. Auch ist sie so leicht oxydirbar, dass sie an der Luft schon in wenigen Minuten in allen Nüancen schillert und schliesslich

Es ist weniger leicht schmelzbar als Silber, aber leichter schmelzbar als Gold, indem sein Schmelzpunkt, nach Daniell, bei 1090° C. liegt. Plattner setzt denselben bei 1173° C. [1]) und nach der neuesten Bestimmung von J. Violle [2]) ist derselbe 1054°. Es besitzt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Unmittelbar vor dem Schmelzen ist es spröde und zerreiblich. Beim Erstarren dehnt es sich aus. Das Kupfer ist nur sehr schwer flüchtig. In geschlossenen Gefässen der hohen Temperatur eines Porcellanofens ausgesetzt, verliert es nur wenig an Gewicht [3]), dagegen verflüchtigt es sich leichter vor dem Knallgasgebläse und kann in demselben sogar ins Kochen gerathen. Despretz [4]) verflüchtigte dasselbe bei der durch einen Strom von 600 Bunsen'schen Elementen hervorgebrachten Hitze im Wasserstoffstrome. An der Luft stark erhitzt, verbrennt es mit grüner Flamme.

Das geschmolzene Kupfer wird beim Erkalten blasig. Das Metall enthält nämlich im geschmolzenen Zustande Gase oder entwickelt dieselben aus seiner Masse, kurz vor dem Erstarren fangen dann diese Gase an zu entweichen, aber die Entwickelung ist noch nicht beendet, wenn die Erstarrung wirklich eintritt, was zur Folge hat, dass Gasblasen eingeschlossen zurückbleiben und Blasenräume bilden. Bei kleinen, in Tiegeln erstarrten Kupfermassen gibt sich die blasige Beschaffenheit meistens durch eine Erhöhung an der Oberfläche kund. Erstarren grössere Massen von Kupfer, welche unter Zutritt der Luft geschmolzen wurden, wie es z. B. bei der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers vorkommt (siehe diese), so hört man beim Erstarren das Zischen des Gases und die Gasblasen reissen Theilchen des Metalls in die Höhe. Diese Erscheinung, welche besonders auffallend bei der Raffination stark schwefelhaltigen Schwarzkupfers (s. unten) eintritt, heisst das Spritzen oder Spratzen des Kupfers, und die in die Höhe geschleuderten, zu runden Körnchen erstarrten Tropfen des Metalls werden Spritzkupfer genannt. Von dem plötzlichen Entweichen des absorbirten Gases leitet man auch die heftigen Explosionen ab, welche stattfinden, wenn man Kupfer, das längere Zeit hindurch geschmolzen ist, in Wasser giesst oder mit Wasser übergiesst. Früher nahm man an, dass das beim Schmelzen absorbirte und beim Erstarren entweichende Gas Sauerstoffgas sei. Es spricht dafür der Umstand, dass das spritzende Kupfer spröde ist von einem Gehalte an Kupferoxydul, dass es diese Sprödigkeit, sowie die Eigenschaft, im Wasser Explosionen zu verursachen, verliert, wenn man es einige Zeit unter einer

---

eine tief indigblaue Farbe annimmt. Im gepulverten Zustande verwandelt sie sich schon nach kurzer Zeit in Kupferoxyd. Von verdünnter Salpetersäure wird sie unter Entwickelung von Stickoxyd gelöst. Das specifische Gewicht liegt zwischen 8·0 und 8·2. Durch Erhitzen oder bei längerer Berührung mit verdünnter Schwefelsäure geht sie, zuweilen unter bemerkbarer Wärmeentwickelung, in gewöhnliches Kupfer über. Nach Wiedemann (Ann. Phys. [2] **6**, 81) besteht der Niederschlag aus einer genau dem elektrolytischen Gesetze folgenden Menge von gewöhnlichem Kupfer, welchem bis zu 35 Proc. CuO beigemengt sind. Schützenberger weist dem gegenüber nochmals darauf hin, dass seine allotrope Modification ohne Gewichtsveränderung in gewöhnliches Kupfer übergegangen sei (Bull. soc. chim. [2] **31**, 291).

[1]) Nach Gmelin-Kraut (Handbuch der Chemie, 6. Aufl. **3**, 589) ist der Schmelzpunkt nach Guyton-Morveau 1207°, nach Daniell 1398°, nach v. Riemsdyk 1330°. — [2]) Compt. rend. **89**, 702. — [3]) v. Riemsdyk, Chem. News **20**, 32. — [4]) Compt. rend. **48**, 362.

Kohlendecke schmilzt, oder, wie es in England geschieht, mit Birkenstangen umrührt (*poling*). Auch kann bemerkt werden, dass das Spritzkupfer einen sich leicht ablösenden Ueberzug von Oxydul hat. Dagegen spricht, dass die Wände der im Kupfer enthaltenen Poren vollkommenen Metallglanz besitzen. Marchand und Scheerer[1]) fanden selbst das unter einer Decke von Borax oder Soda oder Glas geschmolzene Kupfer blasig; während das unter einer Decke von Kochsalz geschmolzene Metall frei von Blasen war. Ersteres Flussmittel kam wahrscheinlich nicht völlig zum Schmelzen, so dass der Zutritt der Luft nicht ganz ausgeschlossen war, während das leichter schmelzende Kochsalz eine völlig schützende Decke bildete. Nach Dick[2]) ist die Porosität durch Entwickelung von Kohlenoxyd und schwefliger Säure bedingt. Wenn man bedenkt, dass das Kupfer sehr hartnäckig kleine Mengen von Schwefel zurückhält, die durch den Sauerstoff der Luft oder gelöstes Kupferoxydul in schweflige Säure verwandelt werden können, so ist in der Entwickelung der letzteren wohl die Hauptursache des Spratzens zu suchen. Diese Ansicht wird durch die Versuche von Russel und Matthiessen[3]) wesentlich unterstützt. Das Kupfer vermag auch Wasserstoff zu absorbiren; so nimmt Kupferschwamm nach Graham[4]) 0·6, Kupferdraht 0·306 Volum Wasserstoff auf.

Wegen der Blasenräume, welche das unter gewöhnlichen Umständen geschmolzene Kupfer nach dem Erstarren zeigt, wird das Kupfer zu Gusswaaren nicht benutzt; man verwendet zu solchen nur seine Legirungen mit Zink oder Zinn.

Das Blasigwerden des Kupfers beim Erstarren ist auch Ursache, dass das specifische Gewicht des Metalls sehr verschieden angegeben wird. Marchand und Scheerer (a. a. O.) fanden das specifische Gewicht des unter einer Decke von Kochsalz geschmolzenen Kupfers 8·921. Zu feinem Draht ausgezogen, erlangte das Kupfer das specifische Gewicht 8·939 bis 8·949. Gehämmerter Draht, sowie gewalztes und gehämmertes Blech hatten das specifische Gewicht 8·952. Natürliches krystallisirtes Kupfer zeigte das specifische Gewicht 8·940, galvanoplastisch niedergeschlagenes 8·914, nach Schröder 8·952. Bei dem unter einer Decke von Glas und Borax geschmolzenen Kupfer schwankte das specifische Gewicht von 7·720 bis 8·762. Der lineare Ausdehnungscoefficient des Kupfers bei 40° ist nach Fizeau = 0·00001678, der bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmilliontel = 2·05, die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100° = 0·001869.

Das Kupfer ist eins der dehnbarsten und zähesten Metalle und leitet die Wärme sehr gut. Es besitzt die Eigenschaft, sich schweissen zu lassen, in bedeutendem Grade. Dies erkennt man leicht schon an dem durch Wasserstoffgas bei Glühhitze aus dem Oxyde reducirten matten Kupfer, welches durch Drücken und Schmieden zusammenhängende, glänzende Kupfermassen gibt. Osann[5]) hat die Eigenschaft des pulverförmigen Kupfers, sich schweissen zu lassen, benutzt, um Abdrücke von Medaillen darzustellen. Die Galvanoplastik macht dies Verfahren entbehrlich. Die specifische Wärme des Kupfers ist, wenn dasselbe gehämmert, 0·0935, wenn es ausgeglüht, 0·0952 (Regnault).

---

[1]) J. pr. Chem. **27**, 193. — [2]) Phil. Mag. [4] **11**, 409. — [3]) Phil. Mag. [4] **23**, 81. — [4]) Phil. Mag. [4] **32**, 503; vergl. 1. Abth. dieses Buches, S. 132. — [5]) Pogg. Ann. **52**, 406.

Das Kupfer hat viel weniger Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, als das Eisen, es zersetzt das Wasser nur bei Hellrothglühhitze und in geringer Menge. Das unterhalb der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Kupferpulver verwandelt sich an der Luft in Kupferoxydul, das bei höherer Temperatur reducirte und das Kupfer in dichten Massen halten sich unverändert selbst in feuchter Luft, wenn diese frei ist von Kohlensäure. In feuchter, kohlensäurehaltiger, also in gewöhnlicher Luft bekommt das Kupfer einen grünen Ueberzug von basisch kohlensaurem Kupfer, sogenanntem Grünspan *(Aerugo nobilis)*. Beim starken Erhitzen überzieht sich das Metall mit einer schwarzen Kruste von (oxydulhaltigem) Kupferoxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag); bei schwächerem Erhitzen bildet sich ein rother Ueberzug von Oxydul. Man erzeugt auf kupfernen Gefässen diesen rothen Ueberzug (rothe Bronze), welcher der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit besser widersteht als das Metall, künstlich dadurch, dass man dieselben mit einem Gemenge aus Eisenoxyd und Wasser anstreicht, darauf erhitzt und dann abreibt, oder dadurch, dass man sie mit einer Auflösung von 2 Thln. Grünspan und 1 Thl. Salmiak in Essig, welche man mit soviel Wasser verdünnt hat, dass sie nur äusserst schwach nach dem Kupfersalze schmeckt, siedend heiss übergiesst oder damit einige Minuten kocht (Berzelius).

Schwächere Säuren, z. B. die Essigsäure, haben keine Wirkung auf das Kupfer, wenn nicht gleichzeitig der Sauerstoff der atmosphärischen Luft einwirken kann, in welchem Falle dann das Kupfer sich sehr rasch oxydirt und ein Kupfersalz entsteht. Man kann deshalb schwache Säuren oder saure Speisen in vollkommen blanken (oxydfreien) kupfernen Geschirren kochen, ohne dass Kupfer aufgelöst wird, weil der entweichende Wasserdampf den Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert, aber man darf sie nicht in denselben erkalten lassen.

In sehr fein zertheiltem Zustande wird das Kupfer von concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas gelöst. Auf compactes Kupfer wirkt die Säure kaum ein; ist aber der Luftzutritt gestattet, so erfolgt, wie bei der Einwirkung anderer Säuren, sehr schnell die Bildung eines Kupfersalzes (Kupferblech, mit Salzsäure befeuchtet, als eudiometrisches Mittel). Ebenso löst sich das Kupfer in Salzsäure, wenn gleichzeitig Eisenoxyd (Eisenchlorid) vorhanden ist, worauf Fuchs seine Methode zur Bestimmung der Eisenoxyde gegründet hat.

Das Kupfer zerlegt unter Mitwirkung der Schwefelsäure das Wasser nicht; es wird nicht von verdünnter Schwefelsäure gelöst. Bei hinreichendem Zutritte der Luft, welche das Kupfer oxydirt, findet die Lösung statt. Auf concentrirte Schwefelsäure wirkt das Metall beim Erhitzen; es zerlegt die Säure selbst und es entsteht schwefelsaures Kupfer unter Entweichen von schwefliger Säure. Auf Salpetersäure wirkt das Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig, es entweicht Stickoxydgas (auch Stickgas) und es bildet sich salpetersaures Kupfer. Daher ist Salpetersäure das vorzüglichste Auflösungsmittel für Kupfer.

Ammoniak veranlasst, wie Säuren, die Oxydation des Kupfers durch die Luft in Folge seiner Neigung, sich mit Kupferoxyd zu verbinden (siehe Kupferoxyd). Auch Salze, namentlich Ammoniumsalze und Kochsalz, greifen das Kupfer stark an. Der Kupferbeschlag der Schiffe wird vom Meerwasser bedeutend gelöst.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Kupfer, in Folge der Bildung von Schwefelkupfer, an der Oberfläche geschwärzt; daher laufen die blanken Kupfergeschirre in den Küchen an, wenn die Cloaken ausgebracht werden.

Die Verwendungen des Kupfers sind höchst wichtige und meist sehr bekannte. Es wird zu Münzen benutzt und zu den mannigfachsten Gegenständen verarbeitet (Kochgeschirre, Kessel, Destillirblasen u. s. w.). Das Blech dient zu getriebenen Arbeiten, zum Dachdecken, zum Schiffsbeschlag; sehr dünnes Blech aus dem reinen Kupfer (russischem) zu den Zündhütchen, zu Lyoner Tressen. Es geht in viele Legirungen ein (Messing, Bronze, Neusilber, Legirung mit Gold und Silber) und gibt zahlreiche, zum Theil viel benutzte Präparate (Kupfervitriol, Grünspan etc.).

Das Spectrum des Kupfers wird durch Funken von festen Elektroden erhalten und enthält namentlich vier Linien in Grün, deren Wellenlängen nach Thalèn 5217, 5153, 5105 sind. Bringt man eine Kupferverbindung, mit Salzsäure befeuchtet, in die Flamme, so wird diese grün gefärbt und man erhält das Spectrum des Chlorkupfers, das eine Fülle schöner Linien zeigt.

Das Atomgewicht des Kupfers ist durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff festgestellt. Berzelius [1]) fand es in zwei Versuchen zu 63·31, Erdmann und Marchand [2]) im Mittel von fünf Versuchen zu 63·46 (O = 16), Dumas [3]) zwischen 63 und 64, Millon und Commaille [4]) im Mittel von drei Versuchen zu 63·13.

Kupfer und Wasserstoff.

Kupferwasserstoff.

Wenn man aus 1 Thl. unterphosphorigsaurem Baryum, in Wasser gelöst, den Baryt durch Schwefelsäure ausfällt, dann eine concentrirte Lösung von 0·8 Thln. schwefelsaurem Kupfer zusetzt und mässig erwärmt (nicht über 70° C.), so färbt sich die Flüssigkeit grün und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der allmälig kermesfarben wird. Kühlt man nun schnell ab, so lässt sich derselbe auf einem Filter sammeln, ohne dass er Veränderung erleidet. Er ist, nach Wurtz [5]), Kupferwasserstoff [6]) von der Formel Cu_2H_2, zerfällt bei 60° C. in Kupfer und Wasserstoffgas, entzündet sich in Chlorgas und gibt mit Salzsäure, unter Entwickelung des Wasserstoffs der Verbindung und des Chlorwasserstoffs, Kupferchlorür, entsprechend der Gleichung:



$$Cu_2H_2 + 2\,HCl = Cu_2Cl_2 + 2\,H_2.$$

Nach Schützenberger [7]) wird auch durch hydroschwefligsaure Salze aus Kupfersalzlösungen Kupferwasserstoff, oder bei Ueberschuss des

---

[1]) Pogg. Ann. 8, 182. — [2]) J. pr. Chem. 31, 385. — [3]) Ann. chim phys. [3] 55, 129. — [4]) Compt. rend. 57, 147. — [5]) Ann. chim. phys. [3] 11, 250. — [6]) Berthelot hält die Substanz nicht für eine einheitliche Verbindung, sie enthält nach ihm Sauerstoff, Constitutionswasser und Phosphor in beträchtlicher Menge (Compt. rend. 89, 1005, 1097); Wurtz bestreitet dies und gibt nur die Gegenwart unerheblicher Mengen von metallischem Kupfer und Kupferphosphat zu (Compt. rend. 89, 1066; 91, 22). — [7]) Compt. rend. 69, 196.

Kupfersalzes ein Gemenge dieser Verbindung mit metallischem Kupfer gefällt. Nach Poggendorff[1]) entsteht dieselbe Verbindung an der negativen Elektrode, wenn man schwach angesäuerte, hinreichend verdünnte Kupfervitriollösung durch einen galvanischen Strom von mässiger Stärke zersetzt. Sie kann, so entstanden, nicht gesammelt werden, da sie sich beim Oeffnen der Kette allmälig zersetzt, nämlich Wasserstoffgas abgibt. Auch durch Einwirkung einer mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung von Kupfersulfat auf metallisches Zink entsteht nach J. Schoor[2]) ein Kupferwasserstoff.

Kupfer und Sauerstoff.

Es sind vier Oxydationsstufen des Kupfers bekannt, das

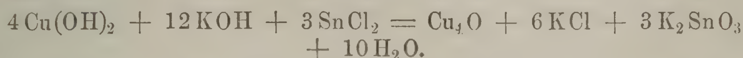
Kupferquadrantoxyd oder Kupfersuboxyd	Cu_4O
Kupfersemioxyd oder Kupferoxydul	Cu_2O
Kupfermonoxyd oder Kupferoxyd	CuO
Kupferdioxyd oder Kupfersuperoxyd	CuO_2.

Ausserdem existirt vielleicht noch eine Kupfersäure.

Kupferquadrantoxyd.

Formel: Cu_4O. — Moleculargewicht = 270.

Diese von H. Rose[3]) entdeckte Verbindung bildet sich durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür auf Kupfervitriol. Es entsteht dabei zuerst Kupferhydroxydul oder Kupferhydroxyd, die dann unter Bildung von zinnsaurem Kalium durch das Zinnchlorür reducirt werden:



$$4\,Cu(OH)_2 + 12\,KOH + 3\,SnCl_2 = Cu_4O + 6\,KCl + 3\,K_2SnO_3 + 10\,H_2O.$$

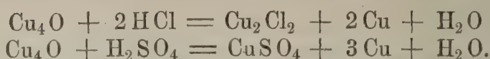
Zur Darstellung setzt man 300 ccm einer Kupfervitriollösung, welche 10 g Kupfer enthält, zu 1 Liter einer Lösung von 50 g Kalihydrat und so viel Zinnchlorür, dass zur völligen Oxydation desselben 30 g Jod erforderlich sind, und schüttelt das Gemisch in einer fast ganz damit gefüllten Flasche wiederholt durch, indem man gleichzeitig mit kaltem Wasser kühlt. Nach 24 Stunden filtrirt man und wäscht den Niederschlag zuerst mit kalihaltigem Wasser, um gebildete Zinnsäure zu entfernen, dann mit reinem Wasser, hiernach mit ammoniakhaltigem und dann wieder mit reinem Wasser.

Das Kupferquadrantoxyd ist ein olivengrünes Pulver, das unter Wasser und bei völligem Luftabschluss beständig ist, an der Luft aber sehr rasch Sauerstoff aufnimmt und zuerst in Oxydul, dann in Oxyd übergeht. Verdünnte Salzsäure zersetzt es unter Bildung von Kupferchlorür

---

[1]) Pogg. Ann. 75, 337. — [2]) Arch. néerland 12, 96. — [3]) Pogg. Ann. 120, 2.

und Kupfer, verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Kupfersulfat und Kupfer:



$$Cu_4O + 2HCl = Cu_2Cl_2 + 2Cu + H_2O$$
$$Cu_4O + H_2SO_4 = CuSO_4 + 3Cu + H_2O.$$

Ammoniak löst das Quadrantoxyd nicht, auch nicht ein Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammonium.

Kupferoxydul.

Formel: Cu_2O. — Moleculargewicht = 143. — In 100: Cu = 88·81, O = 11·19.

Das Kupferoxydul findet sich in der Natur in ausgezeichneten rothen Octaëdern; es führt den Namen Rothkupfererz oder Cuprit (siehe Kupfererze). Künstlich kann es auf verschiedene Weise dargestellt werden.

Man glüht ein Gemenge aus gleichen Molecülen Kupferoxyd und Kupferfeilspähnen oder gefälltem Kupfer (Chevenix), oder schichtet dünne Kupferbleche mit dünnen Lagen von Kupferoxyd in einem Tiegel, glüht und entfernt das überschüssig vorhandene Kupfer (Berzelius[1]).

Schmilzt man ein Gemenge aus 3 Thln. trocknem, kohlensaurem Natrium und 5 Thln. Kupferchlorür (durch Verdampfen einer Chloridlösung und Erhitzen des Rückstandes dargestellt) und laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so bleibt Kupferoxydul als rothes Pulver zurück (Wöhler und Liebig[2]).

Wird Schweinfurter Grün mit überschüssigem Aetzkali erhitzt und das arsensaure Kalium durch Wasser entfernt, so bleibt ebenfalls Kupferoxydul zurück (Liebig).

Sehr bequem lässt sich das Oxydul auf folgende Weise darstellen. Man vermischt eine Lösung von Kupfervitriol mit so viel Stärkezucker oder Fruchtzucker (z. B. Honig), dass Kalilauge, welche man alsdann zusetzt, keinen Niederschlag hervorbringt, oder dass sich der anfangs entstandene Niederschlag in der Kalilauge zu einer schön blauen Flüssigkeit wieder auflöst. Aus dieser alkalischen Lösung scheidet sich dann, bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, Kupferoxydul in Krystallen ab, beim Erwärmen sogleich, als anfangs gelbes (Hydrat? siehe unten), dann ausgezeichnet schön rothes krystallinisches Pulver (Böttger[3]), Trommer). Noch schöner wird das Präparat erhalten durch Auflösen von 1 Thl. Kupfervitriol, $1^1/_2$ Thln. Seignettesalz und 2 Thln. weissem Rohrzucker in einer Porcellanschale in 12 Thln. destillirtem Wasser, Erhitzen unter Umrühren, Zusatz von $1^1/_2$ Thln. Aetznatron und etwa einstündiges Kochen, bis die dunkelblaue Flüssigkeit farblos geworden ist[4]). — Oder man erhitzt 1 Thl. Bremerblau, 1 Thl. Stärkezucker oder Honig, 2 bis 3 Thle. Kalihydrat und 16 Thle. Wasser einige Zeit bei 70°, und giesst die Flüssigkeit, sobald die Farbe des entstandenen Oxyduls am schönsten ist, in kaltes Wasser (Böttger). Nach Schiff[5]) erhält man Kupferoxydul durch Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Ge-

[1]) Berzel. Lehrb. d. Chem., 5. Orig.-Aufl. **2**, 554. — [2]) Pogg. Ann. **21**, 581. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 176. — [4]) Böttger, Dingl. pol. J. **171**, 77. — [5]) Wagn. Jahresber. 1864, 274.

wichtstheile Kupferoxyd und kohlensaurem Ammonium über dem einfachen Bunsen'schen Brenner bis zum Aufhören des Ammoniakgeruches. Kupferoxydul entsteht auch durch langsame Oxydation von Kupfer unter Wasser. Sage beobachtete 1778 Krystalle desselben an den Bruchstücken einer kupfernen Statue, die lange unter Wasser gelegen hatte, J. Davy an einem im Meere bei Corfu gefundenen antiken Helme.

Das natürliche Kupferoxydul, der Cuprit, bildet diamantglänzende, bräunlich cochenillerothe Octaëder vom specifischen Gewichte 5·749 bei 4^0 im Vacuum (Roger und Dumas), oder erdige Massen. Die Kupferblüthe oder der Chalkotrichit bildet haarförmige Massen, die aus kleinen, in einer Axenrichtung sehr verlängerten Würfeln bestehen. Das specifische Gewicht des künstlichen Kupferoxyduls liegt zwischen 5·375 und 5·34 nach Persoz; es verändert sich an der Luft nicht. Es kann von so prächtiger Farbe erhalten werden, dass es als Farbsubstanz anwendbar sein muss. Mit verdünnten Sauerstoffsäuren übergossen, wird es zersetzt; es löst sich Kupferoxyd und metallisches Kupfer bleibt zurück. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in weisses Chlorür, das sich in der überschüssigen Säure farblos auflöst. Ist eine geringe Menge von Chlorid vorhanden, so hat die Lösung eine braune Farbe. Von Ammoniakflüssigkeit wird es farblos gelöst. Lässt man metallisches Kupfer mit einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit, welche atmosphärische Luft enthält, in einer verkorkten Flasche einige Zeit in Berührung, so entsteht eine Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak. Giesst man diese Lösung aus, so färbt sie sich blau, durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Oxyd. Bringt man die blaue Flüssigkeit wieder zurück in die Flasche zu dem Kupfer, so wird sie in Folge der Rückbildung von Oxydul, durch Einwirkung des Kupfers, wieder farblos.

Den Glasflüssen ertheilt das Kupferoxydul eine rothe Farbe, welche bei Zutritt von Sauerstoff, durch Bildung von Oxyd, leicht in Grün übergeht, die Gegenwart von desoxydirenden Substanzen, z. B. von Zinn oder von Eisenoxydul, verhindert den Uebergang in Oxyd.

Das Hydrat des Kupferoxyduls, $4\,Cu_2O + H_2O$, wird durch Fällen einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder einer Kupferoxydulsalzlösung (siehe unten) mit Natronlauge als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, das sich an der Laft, durch Aufnahme von Sauerstoff, schnell in Oxydhydrat verwandelt. Bei Abschluss von Luft getrocknet verliert es sein Wasser, das nur 3 Proc. beträgt, noch nicht bei 100^0, leicht bei 360^0, ohne seine Farbe zu ändern (Mitscherlich[1]). Ob der, bei der Darstellung des Oxyduls mittelst Stärkezucker anfangs entstehende gelbe Niederschlag ebenfalls Hydrat ist oder aber amorphes Oxydul, ist noch nicht entschieden. Böttger hält ihn für das Hydrat und gibt folgendes Verfahren zur Darstellung. Man übergiesst feuchtes Oxydhydrat mit einer Auflösung von Milchzucker, die mit kohlensaurem Natrium vermischt ist, und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden.

Die Kupferoxydulsalze sind sehr wenig bekannt; sie sind farblos, gelb oder roth. Die Auflösung derselben (oder des Chlorürs) verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge und Natronlauge fällen daraus gelbes oder bräunlichgelbes Oxydulhydrat.

---

[1]) J. pr. Chem. 19, 450.

Kohlensaures Kalium und Natrium fällen gelbes kohlensaures Kupferoxydul.

Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammonium bewirken keine Fällung; die im ersten Augenblicke farblose Flüssigkeit wird sehr schnell blau.

Blutlaugensalz erzeugt einen weissen Niederschlag, der sehr schnell röthlich, später braunroth wird. Rothes Blutlaugensalz bringt sogleich einen braunrothen Niederschlag hervor.

Jodkalium bringt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür hervor; Rhodankalium einen weissen Niederschlag von Rhodanür.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelkupfer.

Durch den Sauerstoff der Luft, durch Erhitzen mit Salpetersäure und durch Chlor werden die Oxydulsalzlösungen sehr leicht in Oxydsalzlösungen umgewandelt. Es ist deshalb schwierig, die reinen Oxydulreactionen mit den Reagentien zu erhalten, indem schon die von denselben absorbirte Luft eine theilweise Oxydation bewirkt, und bei Analysen hat man es deshalb fast stets nur mit Oxydlösungen zu thun.

Eine Lösung, welche sehr gut benutzt werden kann, um das Verhalten der Lösungen der Kupferoxydulsalze gegen Reagentien zu zeigen, oder um daraus mittelst Natronlauge das Oxydulhydrat zu fällen, entsteht, wenn man unterschwefligsaures Natrium zu einer Kupfervitriollösung gibt, bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Auch die Lösung des Chlorürs in Salzsäure ist dazu geeignet.

Kupferoxyd.

Formel: CuO. — Moleculargewicht = 79·5. — In 100: Cu = 79·87, O = 20·13.

Das Kupferoxyd ist in Nordamerika am Lake superior in braunschwarzen Massen gefunden worden; es hat den mineralogischen Namen Kupferschwärze[1]) oder Melakonit erhalten.

Wird Kupfer unter Zutritt der Luft zum lebhaften Glühen erhitzt, so überzieht es sich mit einer abspringenden Kruste von oxydulhaltigem Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag), die durch längeres Calciniren in reines Oxyd verwandelt werden kann. Auf diese Weise bereitet man das Oxyd bisweilen aus Kupferdrehspähnen oder Blechabfällen für die Elementaranalyse organischer Körper; es tritt so in zusammengesinterten, schwarzgauen Schuppen auf.

Am häufigsten wird das Oxyd durch Erhitzen des salpetersauren Kupfers dargestellt. Man löst das reinste Kupfer in reiner Salpetersäure, filtrirt die Lösung von dem etwa gebliebenen Rückstande, dampft sie in einer Porcellanschale zur Trockne und glüht das trockne Salz in einem hessischen Tiegel bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure, bis also nicht mehr rothe Dämpfe entweichen. So erhalten ist es, je nach der Temperatur, welche man gab, ein mehr oder weniger zusammengesintertes, schwarzgraues oder schwarzes Pulver. Benetzt man Kupferhammer-

[1]) Vergl. Rammelsberg, Pogg. Ann. 80, 286.

schlag mit Salpetersäure und glüht man, so wird das darin enthaltene Oxydul ebenfalls in Oxyd umgewandelt. — Kohlensaures Kupfer und Kupferhydroxyd hinterlassen beim Glühen sammetschwarzes, pulveriges Oxyd. Im krystallisirten Zustande wird es durch Erhitzen von 0·5 g des amorphen Oxyds mit 2 bis 3 g kalkfreiem Kalihydrat bis zum anfangenden Glühen, Waschen und Abschäumen des flockigen Oxyds erhalten. Es bildet so nach Becquerel lebhaft metallglänzende, regelmässige Tetraëder. Der Melakonit bildet nach Maskelyne rhombische, optisch zweiaxige Krystalle und hat ein specifisches Gewicht von 5·95. Das specifische Gewicht des amorphen Kupferoxyds ist 6·401 nach Herapath, 6·322 nach Filhol.

Das Kupferoxyd ist ausgezeichnet wegen der Leichtigkeit, mit welcher es reducirt wird. Wasserstoffgas bewirkt die Reduction weit unter der Glühhitze (Magnus). Bringt man das in einem Löffel erhitzte Oxyd in eine Flasche, worin sich Wasserstoffgas befindet, so verglimmt es zu metallischem Kupfer. Wird es mit organischen Substanzen geglüht, so verwandelt sein Sauerstoff den Wasserstoff derselben in Wasser und den Kohlenstoff in Kohlensäure. Diese Eigenschaft ist es, welche das Oxyd zur Elementaranalyse organischer Körper geeignet macht. Bei sehr hoher Temperatur (etwa bei Kupferschmelzhitze) verliert das Kupferoxyd etwa 8·1 Proc. Sauerstoff, indem es in schwarzes geschmolzenes Oxydoxydul, $2Cu_2O, CuO$, übergeht (Favre und Maumené[1]).

Gibt man zu der Lösung eines Kupferoxydsalzes Natronlauge im Uebermaasse oder giesst man umgekehrt die Kupfersalzlösung in die Natronlauge, so scheidet sich Kupferhydroxyd als voluminöser, blauer Niederschlag aus. Dasselbe entlässt sehr leicht das Hydratwasser, wird schon bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit, oder wenn man es in dieser erhitzt und beim Trocknen zu schwarzem Kupferhydroxyd, $3CuO + H_2O$ oder $Cu(OH)_2 + 2CuO$ (Schaffner[2]). Zur Darstellung eines beständigen Hydrats sind verschiedene Vorschriften gegeben. Nach Harms wird auf angegebene Weise durch Fällung erhaltenes blaues Hydrat bei längerem Auswaschen beständiger, entspricht der Formel $Cu(OH)_2$. — Gleiche Beständigkeit und Zusammensetzung hat das aus einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol in Ammoniakflüssigkeit durch Natronlauge erhaltene Hydrat (Löwe). — Tröpfelt man in eine siedende und im Sieden erhaltene Lösung von Kupfervitriol nach und nach Ammoniakflüssigkeit, bis der entstehende grüne, körnige, krystallinische Niederschlag von basischem Salze eben bläulich werden will, und übergiesst man denselben, nach gehörigem Aussüssen, mit nicht zu schwacher Natronlauge bei mittlerer Temperatur, so verwandelt er sich in schön himmelblaues Kupferhydroxyd, das die krystallinische Beschaffenheit des angewandten basischen Salzes hat und bei mässiger Wärme sich unverändert trocknen lässt (Böttger[3]). — Aus körnigem kohlensaurem Kupfer erhielt es Palmstedt auf gleiche Weise körnig und haltbar.

Die im Handel den Namen Bremerblau führende Farbsubstanz ist ebenfalls mehr oder weniger reines Kupferhydroxyd, das durch Alkalilauge aus körnigem, basischem Chloride abgeschieden ist. 100 Thle. des steifen Chloridschlammes werden mit einer concentrirten Lösung von

[1]) Inst. 1844, 123; nach Vogel und Reischauer erhält man bei starkem Glühen des Kupferoxyds Oxydul (N. Jahrb. Pharm. 11, 328). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 51, 168. — [3]) J. pr. Chem. 73, 491.

7 Thln. Kupfervitriol gemischt, dann werden 40 Thle. starke Aetzlauge (32° bis 36° B.) zugesetzt und schliesslich wird das Gemisch nach raschem Durchrühren in etwa 150 Thle. Lauge von 20° B. gegeben. Man wäscht gut aus und lässt den Niederschlag, ehe er aufs Filter kommt, ein Haarsieb passiren. Das basische Chlorid wird von passender Beschaffenheit auf verschiedene Weise erhalten. Man lässt z. B. gleiche Theile altes Kupfer, Kupfervitriol und Kochsalz unter Besprengen mit Wasser an der Luft stehen, oder setzt Kupfer, unter Besprengen mit einer Auflösung von Kupferasche in Salzsäure, der Luft aus, oder 100 Thle. Kupfer, 60 Thle. Kochsalz, unter Befeuchten mit 30 Thln. Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist. Das entstandene, abgeschlämmte basische Chlorid muss körnig und frei von Chlorür sein; das letztere wird am sichersten beim Austrocknen beseitigt[1]. — Eine sehr schöne Farbe soll aus basisch salpetersaurem Kupfer (durch unvollständige Fällung mit kohlensaurem Kalium dargestellt) mittelst einer Lösung von Zinkoxyd-Kali (durch Kochen von Zink mit Kalilauge in einem eisernen Kessel bereitet) erhalten werden.

Das Kupferoxyd ist eine starke Base, indess eine weniger starke als das Oxydul. Die Kupferoxydsalze oder Cuprisalze sind gewöhnlich blau oder grün, wenn sie Wasser enthalten, aber weiss in wasserfreiem Zustande. Selbst die neutralen reagiren stark sauer. Sie wirken brechenerregend, aber nicht eigentlich giftig, wenigstens sind ihre nachtheiligen Eigenschaften sehr übertrieben worden. Ihre Wirkung wird zum Theil durch Zucker aufgehoben, besonders aber durch Eiweiss, welches eine unlösliche Verbindung mit denselben gibt, weshalb man auch Eiweiss als Gegenmittel bei sogenannten Vergiftungen mit Kupfersalzen anwendet.

Die Lösungen der Kupferoxydsalze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt.

Kalilauge und Natronlauge, in geringer Menge zu denselben gegeben, bringen einen gelben Niederschlag hervor, welcher basisches Salz ist; in grösserer Menge einen blauen Niederschlag von Hydroxyd, der sich beim Erhitzen in schwarzes, wasserhaltiges Oxyd verwandelt.

Ammoniakflüssigkeit erzeugt zuerst ebenfalls einen grünen Niederschlag von basischem Salze; dieser löst sich aber im Ueberschusse von Ammoniak mit intensiv lasurblauer Farbe auf. Kupfersalzlösungen, welche so verdünnt sind, dass sie farblos erscheinen, werden durch Ammoniakflüssigkeit noch bemerkbar blau gefärbt. Natronlauge scheidet aus der ammoniakalischen Lösung beim Erhitzen das Kupferoxyd vollständig ab.

Kohlensaures Kalium und Natrium fällen einen blauen Niederschlag von basisch kohlensaurem Kupfer, welches beim Erhitzen schwarzbraun wird.

Kohlensaures Ammonium wirkt wie Ammoniakflüssigkeit; die entstehende ammoniakalische Auflösung ist aber nicht so intensiv blau.

Kohlensaures Baryum scheidet schon in der Kälte den grössten Theil des Kupferoxyds als basisch kohlensaures Kupfer ab; beim Kochen wird schwarzes Oxyd vollständig gefällt. Aus einer Lösung, welche Kupferoxyd und Kupferoxydul enthält, kann daher das erstere durch kohlensaures Baryum entfernt werden (H. Rose).

---

[1] Habich, Dingl. polyt. J. 139, 32.

Blutlaugensalz bringt in den Lösungen der Kupferoxydsalze einen sehr ausgezeichneten braunrothen Niederschlag von Ferrocyankupfer hervor; in sehr verdünnten Lösungen eine rothe Färbung, die, wenn sie äusserst schwach ist, nur erkannt werden kann, wenn man weisses Papier hinter dieselben hält. Der Niederschlag löst sich in Ammoniakflüssigkeit und scheidet sich aus dieser Lösung beim Verdunsten ab. Versetzt man daher eine, selbst höchst verdünnte Kupfersalzlösung mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, fügt man dann einige Tropfen Blutlaugensalzlösung hinzu, filtrirt und lässt das Filtrat an der Luft verdunsten, so erhält man die charakteristische rothe Verbindung. Auf diese Weise sollen sich, nach Warrington, so kleine Mengen von Kupfer auffinden lassen, wie sie auf andere Weise nicht zu finden sind.

Jodkalium erzeugt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür, unter Abscheidung von Jod, das durch den Geruch leicht zu erkennen ist und das sich in dem überschüssig zugesetzten Jodkalium auflöst, $2\,CuSO_4 + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,K_2SO_4 + J_2$. Aus Lösungen von Kupferoxydsalzen, zu denen man desoxydirende Substanzen, z. B. schweflige Säure oder Eisenvitriollösung, gegeben hat, fällt Jodkalium Kupferjodür, ohne dass Jod frei wird. Rhodankalium verhält sich dem Jodkalium ähnlich.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelkupfer; sehr verdünnte Lösungen werden braun gefärbt. Die Fällung durch Schwefelwasserstoff erfolgt vor der Fällung der meisten anderen, etwa noch vorhandenen, dadurch fällbaren Metalle. Das Schwefelammonium löst leicht geringe Mengen des Niederschlages auf.

Aus den Auflösungen der Kupferoxydsalze wird das Kupfer durch Zink, Eisen, Blei und die anderen leicht oxydirbaren Metalle gefällt, indem diese sich auflösen und die Stelle des Kupfers einnehmen. Bringt man in eine, selbst höchst verdünnte Lösung eines Kupferoxydsalzes ein Stück blankes Eisen (Messerklinge, Stricknadel, Nähnadel), so überzieht sich dasselbe mit einer rothen Kupferhaut; ein höchst empfindliches Erkennungsmittel des Kupfers. Auch Phosphor scheidet das Kupfer aus Kupferoxydsalzlösungen ab, und unter Umständen schön krystallisirt (Wöhler[1]).

Der Bunsen- oder der Weingeistflamme ertheilen die Kupferoxydsalze eine blaue oder grüne Farbe.

Glasflüsse werden durch die Kupferoxydsalze sowie durch Kupferoxyd bläulichgrün gefärbt, und dieselbe Färbung erhalten die Phosphorsalzperle und Boraxperle in der äusseren Löthrohrflamme. Ein Zusatz von Zinn zu diesen grünen Perlen bewirkt Desoxydation des Kupferoxyds, wodurch dieselben farblos und beim Erkalten roth oder rothbraun (leberfarbig) werden. Durch die innere Flamme allein lässt sich diese Desoxydation auch, aber schwieriger, bewerkstelligen.

Fette und fette Oele lösen das Kupferoxyd und Kupfersalze auf, indem Verbindungen des Oxyds mit den fetten Säuren entstehen; sie werden dadurch grün gefärbt und man darf sie deshalb nicht in kupfernen Gefässen, in denen sie die Oxydation des Kupfers befördern, aufbewahren. Varrentrapp erwähnt, dass man in kupferhaltigem Branntweine das Kupfer bisweilen durch ein Stückchen Butter nachweisen könne, welches sich darin nach 12 bis 24 Stunden grün färbe.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 79, 126.

Gibt man zu der Lösung eines Kupferoxydsalzes Weinsäure, Zucker oder manche andere organische Körper, so wird dadurch das Gefälltwerden des Kupferoxyds durch Kali oder Natron verhindert; es entsteht auf Zusatz dieser Alkalien eine lasurblaue Lösung, ähnlich der ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung. (Fehling's Flüssigkeit zur Bestimmung des Zuckers, siehe schwefelsaures Kupfer.)

Den starken Basen gegenüber verhält sich das Kupferoxyd als schwache Säure. So löst sich Kupferhydroxyd in concentrirter Kalilauge und Natronlauge zu einer blauen Lösung, welche beim Erhitzen schwarzes Kupferoxyd fallen lässt (Fremy[1]). Schmilzt man 4 bis 6 Thle. Kalihydrat mit 1 Thl. Kupferoxyd und lässt man langsam erkalten, so bleibt, wie schon oben gesagt, nach dem Behandeln der Masse mit Wasser und Abschlämmen ein Theil des Kupferoxyds in glänzenden Tetraëdern zurück, ein Beweis, dass sich beim Schmelzen ein Theil des Oxyds löste und beim Erkalten krystallisirt ausschied (Becquerel).

In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Kupferoxyd nicht auf, setzt man aber zu derselben einige Tropfen Säure oder ein Ammoniumsalz, z. B. kohlensaures Ammonium, so entsteht eine dunkel lasurblaue Flüssigkeit, welche ein basisches Kupferoxydsalz enthält. Kane[2]) erhielt bei einer Gelegenheit ein unlösliches Ammoniak-Kupferoxyd (Kupferoxyd-Ammoniak) durch Fällen einer Auflösung von Kupferchlorid mit Ammoniakflüssigkeit, dessen Zusammensetzung der Formel $3\,CuO, 4\,NH_3 + 6\,H_2O$ entsprach. Eine andere Verbindung von Kupferoxyd und Ammoniak wird unten beim chromsauren Kupfer angeführt werden. Bringt man das S. 877 beschriebene Salz, $2\,Na_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3, CuS_2O_3, 4\,NH_3$, mit verdünnter Aetzkalilauge zusammen, so erhält man ein wasserhaltiges Kupferoxydoxydul, das nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Trocknen die Zusammensetzung Cu_2O, CuO, H_2O nach Siewert[3]) besitzt. Aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Kochsalzlösung erhält man nach Siewert beim Stehen einen blauen Niederschlag von der Zusammensetzung $Cu_2O, CuO, 5\,H_2O$.

Lässt man metallisches Kupfer in einem viel Luft enthaltenden verkorkten Gefässe mit Ammoniakflüssigkeit längere Zeit in Berührung, unter bisweiligem Oeffnen des Gefässes, um der Luft Zutritt zu gestatten, so erhält man eine blaue Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak.

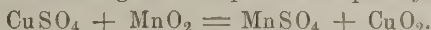
Diese Lösung besitzt im hohen Grade die merkwürdige Eigenschaft, welche von Schweitzer[4]) zuerst an einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxydsalzen beobachtet wurde, Baumwolle, d. h. Cellulose leicht und so vollständig aufzulösen, dass die Auflösung bei gehöriger Verdünnung filtrirbar ist. Säuren und Salze fällen daraus unveränderte Cellulose (desorganisirte Baumwolle). Man erhält eine für den Zweck sehr geeignete Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak auf die Weise, dass man Kupferdrehspähne oder die Spiralen, welche sich beim Schneiden von dünnem Kupferblech bilden, oder Cementkupfer in einen abgesprengten Retortenhals gibt, concentrirte Ammoniakflüssigkeit durchfliessen lässt, und das Ablaufende so oft zurückgiesst, bis eine tiefblaue Lösung entstanden ist (Peligot). Ein Zusatz von einigen Tropfen Salmiaklösung wirkt

---

[1]) Vergl. Berzelius, Jahresber. 24, 141 und 25, 185. — [2]) Ann. chim. phys. [2] 72, 283. — [3]) Zeitschr. ges. Naturw. 26, 483. — [4]) J. pr. Chem. 72, 109; auch Chem. Centralbl. 1858, 49; vergl. auch 50 und 474.

dabei fördernd (Schweitzer). — Sehr wirksam zeigt sich auch, nach Schweitzer[1]), die Lösung von basischem kohlensaurem Kupfer (erhalten durch Fällen von schwefelsaurem Kupfer mit kohlensaurem Natrium) in sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit (von 0·945 specifischem Gewichte).

Kupfersuperoxyd, $CuO_2 + H_2O$. — Man erhält, nach Thénard, Kupfersuperoxyd, wenn man gelatinöses Kupferhydroxyd bei 0°C. mit höchst verdünntem Wasserstoffsuperoxyd übergiesst. Nach W. Schmid[2]) bildet es sich so nur bei Gegenwart einer Spur Eisenvitriol. Es wird nach letzterem Chemiker auch erhalten, wenn man eine stark verdünnte Lösung von Kupfervitriol mit überschüssigem, gefälltem Mangansuperoxydhydrat schüttelt, wobei sich allmälig alles Kupfer als Superoxyd abscheidet:



$$CuSO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + CuO_2.$$

Weltzien[3]) erhielt es bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer-Ammoniak, $CuSO_4, 4NH_3 + H_2O$. Es ist ein gelbbraunes Pulver, das mit Säuren übergossen Kupferoxydsalz und Wasserstoffsuperoxyd gibt (vergl. Wasserstoffsuperoxyd).

Kupfersäure. — Wenn man, nach Krüger[4]), Chlorgas durch Kalilauge leitet, worin Kupferhydroxyd suspendirt ist, so entsteht eine schön rothe Lösung, die sich aber bald, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd zersetzt. — Gibt man zu in Wasser vertheiltem Chlorkalk salpetersaures Kupfer, so entsteht, nach Krüger und Crum[5]), ein anfangs grünlicher, später carmoisinrother Niederschlag, der beim Stehen, Filtriren und Auswaschen unter Sauerstoffentwickelung blau wird. Crum, welcher denselben genauer untersucht hat, hält ihn für die Verbindung von Kalk mit einem Sesquioxyde des Kupfers, Cu_2O_3, während ihn Krüger als kupfersaures Calcium bezeichnet. — Fremy[6]) erhielt durch Behandeln von Kupferoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Alkali eine braune Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser Kupferoxyd absetzte und Sauerstoff entwickelte. Durch Schmelzen einer Legirung aus Kupfer und wenig Zink mit Salpeter resultirte eine Masse, welche mit Wasser eine Lösung gab, die anfangs rosenroth war, bald aber blau und violett wurde und sich endlich unter Absatz von Kupferoxyd und Entwickelung von Sauerstoffgas rasch zersetzte.

Salze des Kupfers.

Kupfer bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die Kupferoxydul- oder Cuprosalze und die Kupferoxyd- oder Cuprisalze.

Kupferchlorür, Cuprochlorid, Kupfersemichlorid. — Formel: Cu_2Cl_2. — Moleculargewicht = 198. — In 100: Cu = 64·16, Cl = 35·84.

Wenn man wasserhaltiges Kupferchlorid erhitzt (zweckmässig in einer Retorte), so entweicht anfangs Wasser, dann Chlor, und es bleibt Kupferchlorür als eine braune Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einer bräunlichen Masse erstarrt (Proust).

---

[1]) J. pr. Chem. 76, 344. — [2]) J. pr. Chem. 98, 136. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 140, 207. — [4]) Pogg. Ann. 62, 445. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 55, 213. — [6]) Pharm. Centralbl. f. 1845, 171.

Erhitzt man 2 Thle. Quecksilberchlorid (Sublimat) mit 1 Thl. Kupferfeile, so wird das Chlorür, als Rückstand in der Retorte, als eine gelbliche Masse erhalten (*Resina Cupri*, Boyle).

Farblos und durchsichtig resultirt es nach Wöhler[1]), wenn man trocknes Salzsäuregas über in einer Glasröhre stark glühendes Kupfer leitet. Die Röhre ist so gebogen, dass das Chlorür abfliessen kann; das Glas wird an der Stelle, wo das Chlorür entsteht, zu rothem Kupferoxydulglase.

Digerirt man eine Lösung von Kupferchlorid mit Stücken metallischen Kupfers, so bilden sich allmälig weisse Krystalle von Kupferchlorür; ist freie Salzsäure vorhanden, so entsteht eine Auflösung von Chlorür.

Aus einer Auflösung von Kupferchlorid fällt Zinnchlorür einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kupferchlorür, und übergiesst man Kupferoxydul mit Salzsäure, so verwandelt sich dasselbe in weisses Kupferchlorür, welches sich in einer grösseren Menge Salzsäure auflöst (s. o.) (Proust[2]).

Auch durch schweflige Säure wird Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt. Man leitet das gasförmige Schwefeldioxyd in die Lösung des Kupferchlorids oder in eine Lösung von 1 Mol. Kupfervitriol und 2 Mol. Kochsalz, worauf sich das Chlorür als weisses Pulver ausscheidet und die blaue Lösung fast farblos wird (Wöhler):



$$2\,CuCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = Cu_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

In neuerer Zeit sind von verschiedenen Chemikern noch eine Menge anderer bequemer Methoden zur Darstellung des Kupferchlorürs angegeben. Heumann[3]) trägt 14·2 Thle. pulverisirtes Kupferoxyd mit 7 Thln. gewöhnlichem Zinkstaub sehr innig gemischt in kleinen Portionen vorsichtig und unter Umrühren in concentrirte Salzsäure ein, so lange bis sich ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür zu bilden beginnt, fügt dann aufs Neue Salzsäure zu, trägt wieder Mischung ein u. s. w., bis letztere verbraucht ist. Die salzsaure Lösung wird dann in ausgekochtes, destillirtes Wasser gegossen, wodurch das Kupferchlorür als weisser, schwerer Niederschlag gefällt wird. Die Bildung des Chlorürs erfolgt nach der Gleichung:



$$2\,CuO + Zn + 4\,HCl = Cu_2Cl_2 + ZnCl_2 + 2\,H_2O.$$

Lupton[4]) übergiesst Kupferspäne mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure, erwärmt auf 70 bis 80° und setzt so lange Kaliumchlorat in kleinen Antheilen hinzu, bis das Kupfer fast vollständig gelöst ist. Die tiefbraune Lösung wird dann mit Wasser wie vorhin gefällt.

Das Kupferchlorür färbt sich an der Luft schnell grün in Folge der Bildung von basischem Chlorid. Wird es dagegen mit Eisessig gewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst und dann getrocknet, so hält es sich an der Luft und auch im Sonnenlichte nach M. Rosenfeld[5]) unverändert. Es ist in Wasser äusserst wenig löslich, gleicht hierin dem Quecksilberchlorür, löst sich aber in Salzsäure. Aus dieser Lösung scheidet es sich, wenn dieselbe heiss und concentrirt bereitet ist, beim Erkalten in weissen Tetraëdern aus; durch Verdünnen mit Wasser wird es daraus als weisses Pulver abgeschieden. Das specifische Gewicht desselben ist 3·70 nach Schiff, das des geschmolzenen 3·677 nach Karsten. Der Schmelzpunkt liegt etwas unter der Glühhitze, der Siedepunkt nach Carnelley

[1]) Ann. Chem. Pharm. 105, 360. — [2]) N. Gehl, 6, 573. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 720. — [4]) Chem. News 30, 233. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 954.

und Williams[1]) zwischen 954 und 1032°. Die Dampfdichte ist nach V. Meyer und C. Meyer[2]) bei etwa 1560° = 7·05, entsprechend der Formel Cu_2Cl_2, welche 6·84 verlangt.

Die Lösung in Salzsäure wirkt kräftig desoxydirend, entfärbt z. B. frisch gefälltes Berlinerblau. Eisenvitriol fällt daraus metallisches Kupfer.

Die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure kann, nach Sarpathi, sehr zweckmässig zum Fällen des Jods als Kupferjodür angewandt werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nach Rosenfeld in der Kälte gar nicht, in der Hitze nur wenig verändert.

Schon beim Kohlenoxydgase wurde der merkwürdigen Eigenschaft einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure gedacht, das Gas leicht und in grosser Menge zu absorbiren. Berthelot[3]) hat die, bei genügender Menge von Kohlenoxydgas sich in perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidende Verbindung analysirt. Er wurde dabei zu der Formel $4\,Cu_2Cl_2, 3\,CO + 7\,H_2O$ geführt, glaubt aber, da sich die Krystalle leicht unter Entbindung von Kohlenoxydgas an der Luft verändern, dass ihnen im unzersetzten Zustande die Formel $Cu_2Cl_2, CO + 2\,H_2O$ zukommen würde. Da eine mit Kohlenoxydgas gesättigte Kupferchlorürlösung in mässiger Wärme schon das Kohlenoxydgas wieder entweichen lässt, so kann eine solche zur Entwickelung von reinem Kohlenoxydgase dienen (2. Abth., S. 772).

Kupferchlorür-Ammoniak. — Ammoniakflüssigkeit löst das Kupferchlorür leicht auf; die Auflösung ist farblos und wird an der Luft blau; sie kann als eudiometrische Flüssigkeit benutzt werden.

Wenn man eine kalt gesättigte Salmiaklösung bei Zutritt der Luft mit Kupferfeilspänen beinahe zum Sieden erhitzt, so lange keine starke Entwickelung von Ammoniak bemerkbar ist, so resultirt eine Lösung, die beim Filtriren tief blau wird und aus welcher sich kleine, weisse Krystalle von Kupferchlorür-Ammoniak, $Cu_2Cl_2, 2\,NH_3$, absetzen. Die Entstehung lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:



$$2\,Cu + 2\,NH_4Cl + O = Cu_2Cl_2, 2\,NH_3 + H_2O.$$

Bei langsamer Abkühlung erhält man die Verbindung in grossen, schön ausgebildeten Rhombendodecaëdern, gemengt mit Krystallen einer blauen Verbindung, von der bei dem Kupferchloride die Rede sein wird. Die zuerst aus der heissen Lösung ausgeschiedenen kleinen Krystalle lagern sich rasch ab, entfernt man die darüber stehende Flüssigkeit, bevor sich blaue Krystalle ausscheiden, so erhält man die weisse Verbindung rein. Man befreit sie durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge.

Selbst bei dem vorsichtigsten Trocknen zwischen Fliesspapier zersetzen sich die kleinen Krystalle des Kupferchlorür-Ammoniaks etwas an der Luft; sie werden matt und bedecken sich mit einer bläulich grünen Schicht; die grösseren Krystalle werden oberflächlich violett. Wasser zerlegt die Verbindung; in Säuren ist sie löslich, auch löslich in Salmiak. Alkohol wirkt nicht zersetzend. Bei 100° C. gibt sie etwas Ammoniak aus und färbt sich braun; stärker erhitzt entweicht auch nur Ammoniak, kein Salmiak, etwas Kupferchlorür und es bleibt weisses Kupferchlorür zurück.

Am leichtesten erhält man die Verbindung auf folgende Weise. Man filtrirt die oben erwähnte siedende Lösung in die Hälfte ihres Volumens

[1]) Chem. Soc. J. 37, 126. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1116. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 98, 392.

Wasser; dadurch wird der grösste Theil der blauen Verbindung, auch ein Theil der weissen zersetzt; filtrirt von Neuem von dem ausgeschiedenen Kupferoxydulhydrate ab und lässt erkalten. Es scheiden sich dann ziemlich grosse, weisse Krystalle, frei von blauen, aus. Man wäscht sie mit Alkohol und trocknet sie rasch zwischen Fliesspapier (Ritthausen[1]).

Kalium-Kupferchlorür. — Eine siedende Auflösung von Chlorkalium löst das Kupferchlorür auf; beim Erkalten dieser Lösung, in einem verschlossenen Gefässe, entstehen grosse Octaëder des Doppelchlorürs, entsprechend der Formel $4\,KCl, Cu_2Cl_2$ (Mitscherlich[2]).

Natrium-Kupferchlorür ist leicht löslich, daher schwierig krystallisirt zu erhalten.

Kupferchlorid. Formel: $CuCl_2$. — Moleculargewicht = 134·5. — In 100: Cu = 47·22, Cl = 52·78.

Kupfer und Kupferchlorür verwandeln sich in trocknem Chlorgase in gelbbraunes Kupferchlorid, das an der Luft zu einer erst braunen, concentrirten, dann grünen, verdünnten Flüssigkeit zerfliesst.

Eine Auflösung von Kupferchlorid wird durch Behandeln von Kupferoxyd, Kupferhydroxyd und kohlensaurem Kupfer mit Salzsäure, oder durch Auflösen von Kupfer in Salpetersalzsäure erhalten. Sie entsteht auch bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf metallisches Kupfer unter Zutritt der Luft. Wird die Lösung, welche eine ausgezeichnet schöne grüne Farbe besitzt, die bei starker Verdünnung in Blau übergeht, verdampft, so schiessen daraus grüne, vierseitige Säulen von $CuCl_2 + 2\,H_2O$ an (Graham[3]). Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist nach B. Franz[4]) bei einer Temperatur von 17·5° und einem Gehalte an wasserfreiem Salze von

5 Proc.	. . . 1·0455	25 Proc.	. . . 1·2918
10 „	. . . 1·0920	30 „	. . . 1·3618
15 „	. . . 1·1565	35 „	. . . 1·4447
20 „	. . . 1·2223	40 „	. . . 1·5284

Eine mit Kochsalz vermischte Auflösung von Kupfervitriol lässt, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, erst Glaubersalz und dann überschüssiges Kochsalz auskrystallisiren und gibt dann ebenfalls Krystalle von wasserhaltigem Chlorid (Rieckher). Eine mit concentrirter Salzsäure vermischte Lösung von Kupfervitriol liefert beim Verdampfen ebenfalls das Chlorid (siehe schwefelsaures Kupfer).

Die rhombischen Krystalle des wasserhaltigen Chlorids entlassen beim Erwärmen das Wasser und es bleibt gelbbraunes, wasserfreies Chlorid zurück, das in höherer Temperatur in Chlor und Chlorür zerfällt (siehe Kupferchlorür). Schreibt man mit einer verdünnten, also wenig blau gefärbten Lösung des Kupferchlorids auf Papier, so ist die Schrift nicht sichtbar, sie wird aber beim Erwärmen, durch Verdunsten des Wassers, gelb und sichtbar (sympathetische Dinte). Auch durch Vermischen mit concentrirter Salzsäure, oder noch besser mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich durch Wasserentziehung eine grüne Lösung des Chlorids gelb, bei Anwendung von Schwefelsäure besonders am Boden des Gefässes. Ist

---

[1]) J. pr. Chem. 60, 370. — [2]) Ann. chim. phys. 73, 384. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 29, 31. — [4]) J. pr. Chem. [2] 5, 274.

die Lösung verdünnt, so wird sie beim Umschütteln, wodurch die am Boden befindliche concentrirte Säure verdünnt wird, wieder grün. Weingeist und Aether lösen das Chlorid, die Auflösung in Weingeist brennt, auf Baumwolle gegossen, mit grüner Flamme. Gladstone hat Versuche über die Ursache der verschiedenen Färbung angestellt, welche die Lösung des Kupferchlorids zeigt [1]).

Kupferoxychloride, basische Kupferchloride. — Verbindungen des Kupferchlorids mit Kupferoxyd sind mehrere bekannt. Wird eine Lösung des Kupferchlorids unvollständig ($^3/_5$) mit Alkalilauge gefällt, so ist der grüne Niederschlag wasserhaltiges, zweifach basisches Chlorid, $2\,CuO, CuCl_2 + 4\,H_2O$. Bis zur Verjagung des Wassers erhitzt, hinterlässt derselbe die wasserfreie Verbindung $2\,CuO, CuCl_2$ als braunschwarzes Pulver. Uebergiesst man diese mit Wasser, so nimmt sie 3 Mol. davon auf und es entsteht das sehr schöne grüne Trihydrat, $2\,CuO, CuCl_2 + 3\,H_2O$. Dies entlässt bei 140° C. 2 Mol. Wasser und es bleibt $2\,CuO, CuCl_2 + H_2O$, als chocoladenfarbenes Pulver (Kane [2]).

Fällt man aus einer Lösung von Kupferchlorid genau den ganzen Kupfergehalt durch Aetzkali, so ist der schleimige, grüne Niederschlag wasserhaltiges, dreifach basisches Chlorid, $3\,CuO, CuCl_2 + 4\,H_2O$. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn eine Auflösung von Kupferchlorid mit Kupferoxydhydrat digerirt wird, und feuchtes Kupferchlorür geht an der Luft in ein Gemenge von derselben und von Kupferchlorid über, aus welchem letzteres durch Wasser entfernt werden kann ($3\,Cu_2Cl_2 + 3\,O = 3\,CuO, CuCl_2 + 2\,CuCl_2$). Man bereitet dies basische Salz fabrikmässig als Malerfarbe, indem man Kupferbleche, die mit Salzsäure oder Salmiaklösung benetzt sind, der Einwirkung der Luft aussetzt; es führt den Namen Braunschweiger Grün, wird aber jetzt nicht mehr in Braunschweig fabricirt. (Vergl. auch S. 852, Bremerblau.) In der Natur findet sich das dreibasische Kupferchlorid ebenfalls; es führt die Namen: Salzkupfererz, Atacamit, Smaragdo-Chalcit. Die schön grünen Krystalle sind rhombisch und kommen gröblich gepulvert als Streusand vor (Berzelius' Lehrbuch). Auch eine Verbindung, $3\,CuO, CuCl_2, 6\,H_2O$, ist dargestellt worden (Atakamit von Cobija, Botallackit). — Beim Erhitzen gibt die natürliche Verbindung, wie die künstliche, Wasser aus und es hinterbleibt braunschwarzes, wasserfreies, basisches Salz, das mit Wasser übergossen wieder grün wird durch Aufnahme von Wasser. Versetzt man eine siedende Lösung von Kupferchlorid mit essigsaurem Kalium, Natrium, Ammonium oder anderen essigsauren Salzen, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag des Oxychlorids, $2(3\,CuO, CuCl_2) + 7\,H_2O$. Derselbe bildet sich auch, wenn essigsaures Kupfer in die siedend heisse Lösung vieler löslicher Chlormetalle eingetragen wird: $4\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2\,NaCl + 3\,H_2O = 3\,CuO, CuCl_2 + 2\,NaC_2H_3O_2 + 6\,C_2H_4O_2$. Ebenso entsteht die Verbindung, wenn man zu den siedend heiss gemischten Lösungen von 1 Mol. Kupfervitriol und 2 Mol. Kochsalz eine zur völligen Ausfällung nicht ganz genügende Menge Ammoniak setzt. Fällt man statt mit Ammoniak mit Kali, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung $7\,CuO, 2\,CuCl_2 + 9\,H_2O$ (Reindel [3]).

---

[1]) J. pr. Chem. 66, 376. — [2]) Ann. chim. phys. [2] 72, 277. — [3]) J. pr. Chem. 106, 378.

Wenn man Kupferchlorid-Ammoniak, $CuCl_2, 2NH_3$, mit Wasser behandelt, so bleibt wasserhaltiges, vierfach basisches Chlorid, $4CuO, CuCl_2 + 6H_2O$, als blaugrünes Pulver ungelöst, das beim Erhitzen chocoladenbraun wird (Kane).

Neumann erhielt durch Uebersättigen einer Auflösung von Kupferoxyd in Salzsäure mit Ammoniakflüssigkeit beim Verdampfen krystallinische Rinden, welche mit Wasser gemischt ein sechsfach basisches Chlorid, $6CuO, CuCl_2 + 9H_2O$, hinterliessen.

Kupferchlorid-Ammoniak. — Kupferchlorid verwandelt sich in trocknem Ammoniakgase in ein blaues Pulver von $CuCl_2, 6NH_3$, das sich völlig in Wasser mit blauer Farbe löst, an der Luft, unter Verlust von Ammoniak, grün wird, in höherer Temperatur Ammoniak, Salmiak, Stickstoff gibt und Kupferchlorür hinterlässt [H. Rose[1]), Faraday].

Wird Ammoniakgas durch eine heisse, gesättigte Auflösung von Kupferchlorid geleitet, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, wobei sich die Flüssigkeit siedend heiss erhält, so schiessen beim Erkalten kleine, dunkelblaue Octaëder oder Prismen der Verbindung $CuCl_2, 4NH_3 + H_2O$ an.

Erhitzt man die vorigen Verbindungen bis 150° C., so entlassen sie, eventuell mit dem Wasser, das Ammoniak bis auf 2 Mol., und es bleibt $CuCl_2, 2NH_3$ oder Cuprammoniumchlorid, $Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3Cl}{NH_3Cl}$ (2. Abth., S. 117), als grünes Pulver zurück (Kane). Man erhält diese Verbindung daher auch direct, wenn man Kupferchlorid in der Wärme mit Ammoniakgas behandelt (Graham).

Wenn eine Lösung, welche Kupferchlorür-Ammoniak enthält, der Luft ausgesetzt wird, so färbt sie sich, wie oben gesagt, tiefblau. Aus dieser blauen Lösung scheiden sich prächtig blaue, prismatische Krystalle ab, eine Verbindung von Kupferchlorür-Ammoniak mit Kupferchlorid-Ammoniak, entsprechend der Formel $Cu_2Cl_2, 2NH_3 + CuCl_2, 2NH_3 + H_2O$. Man erhält dieselben auch sehr schön, wenn man Salmiaklösung und Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur lange auf einander wirken lässt. An der Luft verändern sich die Krystalle, namentlich wenn sie nicht von der Mutterlauge gut befreit sind, sie werden matt und überziehen sich mit einer bläulich-grünen Schicht. Wasser und Alkohol zersetzen die Verbindung. Beim Kochen mit Wasser scheiden sich Kupferoxydul und ein gelbgrünes Pulver ab. In Säuren ist sie ohne Zersetzung nicht löslich. An der Luft geglüht, gibt sie Wasser, Salmiak und Ammoniak mit Zurücklassung von Kupferchlorür (Ritthausen[2]).

Ammonium-Kupferchlorid (Kupferchlorid-Chlorammonium). — Mit Chlorammonium bildet das Kupferchlorid die Verbindung $2NH_4Cl, CuCl_2 + 2H_2O$. Man erhält sie aus der gemischten Lösung der beiden Chloride beim Erkalten oder Verdunsten in blauen Quadratoctaëdern, die in Wasser unzersetzt löslich sind [Mitscherlich[3]), Graham[4]) und Temme[5]]. Das specifische Gewicht des Salzes ist nach Schiff 1·963, nach Kopp 1·977.

---

[1]) Pogg. Ann. 20, 155. — [2]) J. pr. Chem. 60, 374. — [3]) Ebendas. 19, 449. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 29, 32. — [5]) Jahresber. von Liebig und Kopp 1858, 198.

Eine mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit vermischte Lösung von Kupferoxyd in Salzsäure lieferte Cap und Henry[1]) beim Eindampfen und langsamen Abkühlen blaue Octaëder, welche nur 1 Mol. Wasser enthielten und welche durch Wasser zersetzt wurden, während Neumann[2]) nach Graham's Vorschrift lichtblaue, rhomboëdrische Tafeln bekam, deren Wassergehalt 4 Mol. betrug, nach Cap und Henry's Vorschrift aber krystallinische Rinden, welche durch Wasser, unter Ausscheidung eines basischen Chlorids, zersetzt werden.

Hautz[3]) gibt an, die Verbindung $NH_4Cl, CuCl_2 + 2H_2O$ durch Neutralisiren von 1 Thl. Salzsäure mit Ammoniak, von 2 Thln. derselben Säure mit kohlensaurem Kupfer und Vermischen der Lösungen in blaugrünen Krystallen erhalten zu haben.

Wenn man die Mutterlauge von der Bereitung der blauen Verbindung aus Kupferchlorür-Ammoniak und Kupferchlorid-Ammoniak (siehe oben) an der Luft stehen lässt, so färbt sie sich allmälig von oben herab grün und es scheiden sich dann bei niederer Temperatur aus derselben dunkelgrüne Würfel ab, welche der Formel $CuCl_2, 2NH_3 + 2NH_4Cl$ entsprechen, nach welcher sie eine Verbindung von Kupferchlorid-Ammoniak und Chlorammonium darstellen oder eine Verbindung von Cuprammoniumchlorid mit Chlorammonium sind: $Cu(NH_3Cl)_2 + 2NH_4Cl$. Sie werden durch Wasser, unter Abscheidung eines blauen, später gelblich grünen Pulvers zerlegt. Mit kaltem Alkohol lassen sie sich abwaschen. Bei 100° bleiben sie unverändert. Geglüht geben sie Ammoniak, Salmiak und lassen Kupferchlorür zurück. In heisser Salzsäure gelöst geben sie, wie auch die blaue Verbindung, schöne, hellblaue Krystalle von Ammonium-Kupferchlorid: $2NH_4Cl, CuCl_2 + 2H_2O$ (Ritthausen, a. a. O., S. 376; über die Entstehung des Braunschweiger Grüns, S. 378).

Kalium-Kupferchlorid, $CuCl_2, 2KCl + 2H_2O$. — Wie das Ammoniumsalz zu erhalten, dem es krystallographisch und auch hinsichtlich seiner Zusammensetzung entspricht (Mitscherlich). Specifisches Gewicht 2·4 (Schiff), 2·359 (Kopp).

Kupferbromür, Cuprobromid, Cu_2Br_2. — Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Zuleiten von Bromdampf zu erhitztem Kupferdraht oder Kupferblech unter lebhafter Feuererscheinung entsteht. Es gleicht dem Chlorür und wird im Allgemeinen wie dies erhalten. Es ist löslich in Bromwasserstoffsäure, auch in Salzsäure, durch Wasser wieder fällbar; löslich auch in Ammoniakflüssigkeit. Specifisches Gewicht 4·72, Schmelzpunkt 504°, Siedepunkt zwischen 861 und 954° (Carnelley und Williams[4]). Wird selbst durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt, wohl aber durch Salpetersäure [Berthemot[5]), Löwig].

Kupferbromid, Cupribromid, $CuBr_2$. — Eine Lösung des Bromids entsteht beim Behandeln von Kupferhydroxyd mit wässeriger Bromwasserstoffsäure. Sie ist smaragdgrün, färbt sich beim Abdampfen, sowie durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure braun, in Folge der Entziehung von Wasser. Berthemot und Löwig erhielten aus derselben wasserhaltige Krystalle; Rammelsberg[6]) beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure

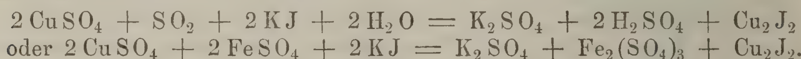
---

[1]) J. Pharm. 23, 617. — [2]) Pharm. Centralbl. f. 1845, 511. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 66, 280; auch Pharm. Centralbl. f. 1841, 792. — [4]) Chem. Soc. J. 37, 125. — [5]) Ann. chim. phys. (2) 44. 385. — [6]) Pogg. Ann. 55, 246.

wasserfreie, glänzende, im Aeussern dem Jod gleichende Krystalle. Durch Eindampfen der Lösung und gelindes Erhitzen des Rückstandes bleibt das Bromid wasserfrei, als graphitfarbene schmelzbare Masse zurück. In höherer Temperatur entlässt es die Hälfte Brom und es entsteht weisses Bromür.

Kupferbromid-Ammoniak. — Das wasserfreie Kupferbromid verwandelt sich in Ammoniakgas in ein voluminöses, blaues Pulver von $CuBr_2 + 5 NH_3$. Es löst sich in wenig Wasser, die Lösung lässt aber beim Verdünnen Oxydhydrat fallen. — Aus einer mit Ammoniak übersättigten, concentrirten Lösung von Kupferbromid fällt Weingeist kleine dunkelgrüne Krystalle von $CuBr_2 + 3 NH_3$ (Rammelsberg).

Kupferjodür, Cuprojodid, Cu_2J_2. — Moleculargewicht = 381. — In 100: Cu = 33·3, J = 66·7. — Kupfer im fein zertheilten Zustande vereinigt sich direct mit Jod zu Kupferjodür. Aus einer Auflösung von Jodkalium fällen Kupferoxydulsalzlösungen weisses oder grauweisses Kupferjodür. Anstatt der Kupferoxydullösungen (oder Chlorürlösung in Salzsäure) nimmt man zweckmässig eine Auflösung von Kupfervitriol in schwefliger Säure (Duflos[1]), oder eine gemischte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und mindestens $2^1/_4$ Thln. Eisenvitriol (Soubeiran[2]), welche auf ganz gleiche Weise wirken:



$$2 CuSO_4 + SO_2 + 2 KJ + 2 H_2O = K_2SO_4 + 2 H_2SO_4 + Cu_2J_2$$
$$\text{oder } 2 CuSO_4 + 2 FeSO_4 + 2 KJ = K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2J_2.$$

Auch die Kupferoxydsalzlösungen erzeugen in der Auflösung von Jodkalium oder eines ähnlichen Jodürs einen Niederschlag von Kupferjodür, wobei die Hälfte Jod des Jodürs frei wird:



$$2 CuSO_4 + 4 KJ = 2 K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Dies bemerkenswerthe Verhalten deutet darauf, dass kein mit dem Jodkalium correspondirendes Kupferjodid, CuJ_2, im freien Zustande bestehen kann.

Das gefällte Kupferjodür ist, wie gesagt, ein weisses oder grauweisses Pulver, das nach starkem Trocknen kein Wasser enthält. Specifisches Gewicht = 4·41 (Schiff), Siedepunkt 759 bis 772° (Carnelley und Williams[3]). Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und Säuren wird es zur Abscheidung des Jods aus Flüssigkeiten, welche nur wenig desselben enthalten (1. Abth., S. 431 u. f., auch diese Abth., S. 98), ja zur quantitativen Bestimmung desselben angewandt. Es färbt die Weingeistflamme prächtig grün, so vor dem Löthrohre. Mit Braunstein erhitzt, gibt es Jod aus, indem Kupferoxyd entsteht.

Kupferjodür-Ammoniak. Kupferjodür absorbirt, nach Rammelsberg[4]), 4 Mol. Ammoniak, indem es braun wird. Digerirt man eine mit Ammoniak übersättigte Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung, das heisst bis zur Bildung von Oxydulsalz, und fügt man dann eine Lösung von Jodkalium hinzu, so scheidet sich, bei Ausschluss der Luft, Kupferjodür-Ammoniak theils in farblosen Säulen, theils als weisses Krystallmehl ab. Dasselbe lässt sich an der Luft trocknen, ohne zersetzt zu werden (Levol, Labouré).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 39, 253. — [2]) J. Pharm. 13, 427. — [3]) Chem. Soc. J. 37, 126. — [4]) Pogg. Ann. 48, 162.

Kupferjodid, CuJ_2. — Aus dem, was beim Kupferjodür über das Verhalten von Kupferoxydsalzen gegen die Lösung der alkalischen Jodüre gesagt worden ist, geht hervor, dass diese Verbindung im freien Zustande nicht bestehen kann. Bringt man Kupferjodür mit einer weingeistigen Jodlösung, die auf 30⁰ erwärmt ist, zusammen, so lösen sich erhebliche Mengen des ersteren, und die Lösung wird nach Zusatz von Weingeist nicht durch Wasser gefällt. Sie enthält vielleicht ein Kupfersuperjodid (S. M. Jörgensen[1]).

Kupferjodid-Ammoniak. — Uebergiesst man Kupferjodür mit Ammoniakflüssigkeit in einem offenen Gefässe, so färbt sich dieselbe allmälig blau, und beim Erhitzen löst sich Alles auf. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten erst einige farblose Krystalle von Kupferjodür-Ammoniak aus, dann dunkelblaue Säulen von Kupferjodid-Ammoniak, deren Menge sich auf Zusatz von Weingeist vermehrt (Rammelsberg). Die Zusammensetzung derselben entsprach ziemlich der Formel $CuJ_2, 4NH_3 + H_2O$. — Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupfer in Ammoniakflüssigkeit, mit einem Ueberschusse concentrirter Jodkaliumlösung vermischt, gab Berthemot Kupferjodid-Ammoniak als blaues Krystallmehl, das, in erwärmter Ammoniakflüssigkeit gelöst, grosse, rhombische Krystalle lieferte. Dieselben wurden an der Luft allmälig zersetzt, auch von Wasser nicht völlig ohne Zersetzung gelöst. Versetzt man die braune, auf 30⁰ erwärmte Lösung von Kupferjodür in jodhaltigem Weingeist mit auf die gleiche Temperatur erwärmtem, weingeistigem Ammoniak, so bildet sich in einigen Stunden ein glänzend krystallinischer Niederschlag der Verbindung $CuJ_2, 4NH_3, J_2$ in rhombischen, braunschwarzen Tafeln (Jörgensen[2]). Eine ähnliche Verbindung, $CuJ_2, 4NH_3, J_4$ (wahrscheinlich noch Wasser enthaltend), entsteht, wenn man die auf 50⁰ erwärmten Lösungen von salpetersaurem Kupfer-Ammoniak und von Jod in Jodkalium mischt und möglichst schnell durch den Heisswassertrichter in ein Gefäss filtrirt, das mit Wasser von 50⁰ umgeben ist. Das Salz scheidet sich in einigen Stunden in schönen, braunen Krystallen aus, die mit kaltem Wasser gewaschen und in verschlossenen Gefässen unter Wasser aufbewahrt werden müssen. Es bildet rectanguläre Tafeln, die schwach die optischen Eigenschaften des Turmalins (Einleitung S. *270*) zeigen und sich beim Trocknen zersetzen (Jörgensen).

Kupferfluorür, Cu_2Fl_2. — Kupferoxydulhydrat verwandelt sich beim Uebergiessen mit Flusssäure sogleich in rothes, unlösliches Fluorür, das mit Weingeist auszuwaschen, dann zu pressen und hierauf zu trocknen ist. Es schmilzt beim Erhitzen, sieht geschmolzen schwarz aus, wird aber beim Erkalten wieder scharlachroth. In feuchter Luft wird es allmälig zersetzt. Concentrirte Salzsäure löst es, Wasser fällt es aus der Lösung (Berzelius).

Kupferfluorid, $CuFl_2$. — Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in wässeriger Flusssäure, daher lösen sich Kupferhydroxyd und kohlensaures Kupfer anfangs leicht in wässeriger Flusssäure, aber bei weiterem Eintragen jener scheidet sich das Fluorid als blaues, krystallinisches Pulver ab, der Formel $CuFl_2 + 2H_2O$ entsprechend.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 2, 347. — [2]) J. pr. Chem. [2] 2, 353.

Die Lösung gibt beim Verdampfen, in dem Maasse als die freie Säure entweicht, dasselbe Salz als Krystallrinde. Digerirt man die Lösung mit überschüssigem Kupferoxyd, so bildet sich ein basisches Salz, $CuFl_2, CuO + H_2O$. Von wenig Wasser wird das Fluorid langsam unverändert aufgenommen, auf Zusatz von mehr Wasser, oder bei Digestion in hoher Temperatur scheidet sich das basische Salz aus (Berzelius).

Kalium-Kupferfluorid, $2KFl, CuFl_2$, schiesst, nach Berzelius, in körnigen, leicht löslichen Krystallen an.

Unterchlorigsaures Kupfer. — Kupferhydroxyd löst sich in wässeriger, unterchloriger Säure und auch in Chlorwasser; die Lösungen wirken bleichend. In der auf letztere Weise entstandenen Lösung finden sich, nach Grouvelle, gleiche Aequivalente Kupfer und Chlor, so dass sie also freie unterchlorige Säure nicht enthalten kann ($2CuO + 2Cl_2 = CuCl_2 + Cu(ClO)_2$?).

Chlorsaures Kupfer. — Die durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und chlorsaurem Baryum entstandene Lösung des Salzes gibt, beim Verdampfen im Vacuum, schwierig eine krystallinische Salzmasse, nach der Formel $Cu(ClO_3)_2 + 6H_2O$ zusammengesetzt. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schmilzt bei 65° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Gasblasen, welche kleine Detonationen verursachen. Anfangs entsteht hierbei ein grünes basisches, in Wasser unlösliches Salz, zuletzt bleibt Kupferoxd zurück (Wächter[1]).

Ueberchlorsaures Kupfer, $Cu(ClO_4)_2$. — Die durch Auflösen von Kupferoxyd in der wässerigen Säure erhaltene Lösung gibt beim Verdampfen grosse, blaue, zerfliessliche, auch in Weingeist lösliche Krystalle (Serullas[2]).

Bromsaures Kupfer. — Durch Auflösen von kohlensaurem Kupfer in wässeriger Bromsäure erhält man eine Lösung, die, wegen Leichtlöslichkeit des Salzes, schwierig krystallisirt. Die Krystalle sind hellbläulich grün und verwittern im Vacuum über Schwefelsäure. Sie enthalten 6 Mol. Wasser, sind also $Cu(BrO_3)_2 + 6H_2O$[3]). — Aus der Auflösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit schlägt Alkohol krystallinisches, dunkelblaues bromsaures Kupfer-Ammoniak nieder, der Formel $Cu(BrO_3)_2 + 4NH_3$ entsprechend. Wasser zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von Kupferhydroxyd (Rammelsberg[4]). Durch partielle Fällung der Lösung des neutralen Salzes mit Ammoniak wird ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Cu(BrO_3)_2 + 5CuO + 10H_2O$ erhalten (Rammelsberg[5]).

Jodsaures Kupfer. — Nur in concentrirten Kopferoxydsalzlösungen bringen jodsaures Natrium und Jodsäure einen Niederschlag hervor. Derselbe wird allmälig krystallinisch und hat, nach Millon[6]), die Zusammensetzung $Cu(JO_3)_2 + H_2O$. Uebergiesst man geglühtes Kupferoxyd mit wässeriger Jodsäure, so geht es ohne sichtbare Veränderung in das

[1]) J. pr. Chem. 30, 321; Ann. Chem. Pharm. 52, 233. — [2]) Ann. chim. phys. (2) 46, 306. — [3]) Rammelsberg nahm früher 5 Mol. H_2O an. — [4]) Pogg. Ann. 52, 92. — [5]) Pogg. Ann. 55, 78. — [6]) Ann. chim. phys. (3) 9, 400.

Salz $6\,CuO, 3\,J_2O_5 + 2\,H_2O$ über, beim Kochen der Jodsäurelösung mit Kupferoxyd entsteht das Salz $3\,CuO, 3\,J_2O_5 + H_2O$.

Ueberjodsaures Kupfer. — Ein Salz von der Zusammensetzung $5\,CuO, J_2O_7 + 5\,H_2O$ wird beim Eintragen von kohlensaurem Kupfer oder Kupferhydroxyd in wässerige Ueberjodsäure als grünes Pulver erhalten. Filtrirt man und lässt das Filtrat verdunsten, so erhält man dunkelgrüne Krystallaggregate von der Zusammensetzung $2\,CuO, J_2O_7 + 6\,H_2O$. Versetzt man schwefelsaures oder salpetersaures Kupfer mit normalem überjodsaurem Natrium, so scheidet sich das Salz $4\,CuO, J_2O_7 + H_2O$ als grüner Niederschlag aus und in dem blauen, sauren Filtrate bilden sich mikroskopische, dunkelgrüne Krystalle des Salzes $4\,CuO, J_2O_7 + 7\,H_2O$ (Rammelsberg[1]), Langlois[2]), Benckiser[3]).

Schwefligsaures Kupferoxydul, Cuprosulfit. — Kupferoxydulhydrat verwandelt sich nach Böttger[4]), beim Uebergiessen mit wässeriger schwefliger Säure in braunrothes, schwefligsaures Kupferoxydul.

Chevreul[5]) beobachtete zuerst, dass beim Zusammentreffen von Kupferoxyd und wässeriger schwefliger Säure allmälig schwefelsaures Kupferoxyd entsteht und ein rubinrothes, krystallinisches Salz sich ausscheidet, das von ihm und von den Chemikern im Allgemeinen für schwefligsaures Kupferoxydul gehalten wurde.

Muspratt[6]), gelegentlich seiner Arbeit über die Schwefligsäuresalze, zog auch dies rothe Salz in den Kreis der Untersuchung. Zur Darstellung desselben übergiesst man, nach ihm, frisch gefälltes Kupferhydroxyd oder kohlensaures Kupfer mit wässeriger schwefliger Säure oder leitet man durch Wasser, worin jene suspendirt sind, Schwefligsäuregas. Es entsteht anfangs eine grüne Lösung, vielleicht von schwefligsaurem Kupferoxyd, aber beim Stehen oder Erwärmen scheidet sich das Salz als rothes Pulver oder in rothen Krystallen aus, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt ist. Muspratt gab ihm die Formel $Cu_2O, SO_2 + H_2O$.

Wenn man, nach Bourson, eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium in eine Lösung von Kupfervitriol giesst, die Flüssigkeit von der geringen Menge des entstandenen Niederschlags abfiltrirt und dann allmälig gelinde erwärmt, so entweicht schweflige Säure und es scheiden sich sehr schöne rothe Krystalle des fraglichen Salzes ab.

Beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefligsaurem Kalium und Kupferoxydsalzen entsteht ein gelber Niederschlag, nach Chevreul ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kalium und schwefligsaurem Kupferoxydul, für welches Berzelius und Graham die Formel $2\,K_2SO_3, Cu_2SO_3$ geben. Erwärmt man die Flüssigkeit, so wird diese Verbindung zerlegt und es bildet sich das erwähnte rothe Salz.

Wird, nach Böttinger[7]), eine Lösung von Kupfervitriol mit einem grossen Ueberschusse von schwefligsaurem Ammonium und so viel schwefliger Säure versetzt, dass keine Fällung entsteht, und dann gelinde erwärmt, so scheidet sich allmälig ein Salz in farblosen, das Licht stark brechenden Blättchen aus, ein schwefligsaures Kupferoxydul-Ammonium, entsprechend der Formel $(NH_4)_2SO_3, 2\,Cu_2SO_3 + 2\,H_2O$.

[1]) Pogg. Ann. 134, 519. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 34, 257. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 17, 260. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 39, 178. — [5]) Gilb. Ann. 46, 185. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 50, 284. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 51, 410.

Erhitzt man die Lösung stärker, so entsteht das rothe Salz, in welches sich auch das weisse Doppelsalz verwandelt. Böttinger gibt dem rothen Salze die Formel $3\,Cu_2O, 4\,SO_2 + 4\,H_2O$.

Es war Rammelsberg [1]), welcher zuerst die Constitution des rothen Salzes richtig erkannte. Dasselbe ist nämlich keineswegs schwefligsaures Kupferoxydul, sondern ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Kupferoxyd, wahrscheinlich nach der Formel $Cu_2SO_3, CuSO_3 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt. Es löst sich in Salzsäure mit brauner Farbe, die beim Verdünnen grün wird, indem sich gleichzeitig weisses Kupferchlorür ausscheidet. Die Auflösung in Salzsäure nimmt beim Kochen mit metallischem Kupfer eine beträchtliche Menge von diesem auf, ein Beweis, dass sie Kupferoxyd enthält. Aus der Menge des aufgelösten Kupfers berechnete Rammelsberg die Zusammensetzung.

Gegen diese bestimmten Angaben Rammelsberg's behauptete Muspratt [2]) doch, nach einer Wiederholung seiner früheren Versuche, dass das rothe Salz nur schwefligsaures Kupferoxydul sei, und sagte, dass es sich in Salzsäure farblos löse. Siedendes Wasser zersetzt, nach ihm, das Salz und es bleibt ein Rückstand von der Formel $2\,Cu_2(OH)_2, SO_2$. Alle späteren Untersuchungen haben jedoch Rammelsberg's Ansicht bestätigt. — Aus einer gemischten Lösung von schwefligsaurem Natrium und schwefelsaurem Kupferoxyd erhielt Muspratt durch Alkohol eine röthliche Flüssigkeit abgeschieden, welche im Vacuum schön gelbe Krystalle gab, entsprechend der Formel $5\,Na_2SO_3, Cu_2SO_3 + 38\,H_2O$. — Das schwefligsaure Kupferoxydul-Ammonium fand er wie Böttinger zusammengesetzt.

Spätere Untersuchungen über die Verbindungen des Kupferoxyduls mit schwefliger Säure sind von Rogojski [3]) und von Péan de Sainte-Gilles [4]), die neuesten von Commaille [5]), Svensson [6]) und Étard [7]).

Wenn man zu einer Lösung von schwefligsaurem Ammonium eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer gibt, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der sich auf vermehrten Zusatz der letzteren wieder löst, besonders in der Wärme. Aus dieser Lösung setzen sich dann farblose oder gelbliche Blättchen in Menge ab; ist die Lösung concentrirt, so bildet sich ein körniger, rehfarbener Niederschlag. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit überschüssigem schwefligsaurem Ammonium vermischt und durch die braune Flüssigkeit Schwefligsäuregas geleitet, bis sie entfärbt ist, so scheiden sich ebenfalls die farblosen Blättchen aus. Man erhält sie auch durch Auflösen des rothen, oft erwähnten Doppelsalzes von schwefligsaurem Kupferoxydul und Kupferoxyd in Ammoniakflüssigkeit und Durchleiten von Schwefligsäuregas durch die Lösung. Man muss sich hüten, das Schwefligsäuregas zu lange einwirken zu lassen, weil das Salz sonst eine Veränderung erleidet (siehe unten). Am schönsten erhält man die Blättchen, wenn man die erwähnten Lösungen in wässerige schweflige Säure giesst. Die durch das Einleiten des Gases verursachte Bewegung der Flüssigkeit verhindert nämlich die Entstehung grösserer Blättchen. Bis dahin, wo die Ausscheidung der Blättchen beginnen will, kann indess das Gas eingeleitet werden (Otto).

---

[1]) Pogg. Ann. 67, 245. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 64, 243. — [3]) J. pr. Chem. 53, 403. — [4]) Pharm. Centralbl. 1853, 753. — [5]) J. Pharm. [4] 6, 109 (1867). — [6]) Svafvelsyrliga Salter, Lund 1870, 13; Deutsch. chem. Ges. Ber. 4, 713. — [7]) Compt. rend. 93, 725.

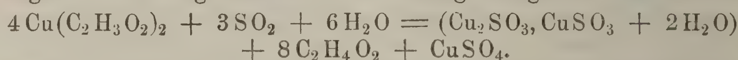
Das so erhaltene Salz ist dem von Böttinger beobachteten schwefligsauren Kupferoxydul-Ammonium sehr ähnlich, indess gibt ihm Rogojski die Formel $(NH_4)_2SO_3, Cu_2SO_3$, und diese ist von Péan de Sainte-Gilles und Svensson bestätigt Es löst sich nicht in kaltem Wasser, beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich Kupferoxydul aus. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer verwandelt es sich sogleich in das rothe Doppelsalz, für welches Rogojski die von Rammelsberg ermittelte Zusammensetzung bestätigt. Ein wasserhaltiges Salz, $(NH_4)_2SO_3, Cu_2SO_3 + 2H_2O$, entsteht durch Einleiten von schwefliger Säure in eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, oder wenn man wässeriges, ammoniakalisches, essigsaures Kupfer mit Kupfer entfärbt und dann schweflige Säure einleitet. Es bildet farblose, sechsseitige Tafeln, die im trocknen Zustande luftbeständig sind. Ein etwa anhaftender orangefarbener Körper lässt sich durch Lösen in schwachem Ammoniak und Einleiten von schwefliger Säure entfernen.

Wird das frisch bereitete, noch feuchte schwefligsaure Kupferoxydul-Ammonium in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit längere Zeit ein Strom Schwefligsäuregas geleitet, so nimmt das Salz eine mennigrothe Farbe an und verwandelt sich endlich in ein rothes, krystallinisches Pulver, welches, nach Rogojski, das wirkliche schwefligsaure Kupferoxydul ist (was Otto bestätigen kann), entsprechend der Formel $Cu_2SO_3 + H_2O$. Das Salz gleicht im Aeussern dem rothen Doppelsalze, ist aber heller, und unter dem Mikroskope lässt sich der Unterschied in der Krystallform erkennen. Das schwefligsaure Kupferoxydul erscheint in deutlich ausgebildet rectangulären Säulen, während das Doppelsalz gewöhnlich in undeutlich schiefen Prismen auftritt. Das Salz löst sich farblos in Ammoniakflüssigkeit und gibt, in Salzsäure gelöst, beim Verdünnen mit Wasser eine farblose Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Kupferchlorür, während sich das Doppelsalz mit blauer Farbe in Ammoniakflüssigkeit löst und wenn es in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt wird, eine grüne Flüssigkeit gibt (siehe oben).

Der rothe Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und schwefligsaurem Kalium beim Erwärmen entsteht, ist eine Verbindung von schwefligsaurem Kalium mit schwefligsaurem Kupferoxydul und Kupferoxyd, $2K_2SO_3, 3Cu_2SO_3, 3CuSO_3$. Mit schwefligsaurem Ammonium und Natrium wird nur das rothe Oxydoxyduldoppelsalz erhalten.

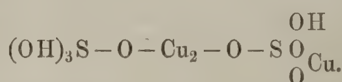
Péan de Sainte-Gilles erhielt ausser dem rothen, zuerst von Rammelsberg richtig erkannten Doppelsalze noch ein anderes mit grösserem Wassergehalte, nämlich mit 5 Mol. Wasser, indem er langsam einen Strom Schwefligsäuregas in eine Lösung von essigsaurem Kupfer leitete. Es schied sich als gelber, flockiger Niederschlag ab. — Durch Behandeln von Kupferchlorür mit einem Ueberschusse von schwefligsaurem Ammonium entstand die Verbindung $7(NH_4)_2SO_3, Cu_2SO_3 + 10H_2O$ in feinen Nadeln krystallisirt. Dasselbe Salz wird nach Svensson erhalten, wenn man schweflige Säure in gelöstes Kupferoxyd-Ammoniak leitet oder rothes schwefligsaures Kupferoxydul in schwefligsaurem Ammonium löst. Im letzteren Falle erstarrt die Lösung plötzlich zu kleinen Nadeln des vorliegenden Salzes. Setzt man dann vorsichtig Ammoniak zu, so wird die Flüssigkeit gelbgrün und löst beim Erwärmen noch mehr rothes

Salz. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln eines neuen Salzes, $5(NH_4)_2SO_3, Cu_2SO_3 + 2H_2O$, aus, die an der Luft grün werden. Durch Sättigen der Lösung dieser Salze mit Schwefligsäuregas wurde die von Rogojski, resp. Böttinger, dargestellte Verbindung $(NH_4)_2SO_3, Cu_2SO_3$ erhalten. — Wenn man die Lösungen von schwefligsaurem Ammonium und schwefelsaurem Kupfer, ehe man sie mischt, mit Schwefligsäuregas sättigt, so resultirt nach dem Vermischen eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich hellgrüne Krystalle abscheiden. Diese sind eine Verbindung des gelben schwefligsauren Kupferoxydoxyduls mit dem schwefligsauren Kupferoxydul-Ammonium, entsprechend der Formel $[(NH_4)_2SO_3, Cu_2SO_3 + Cu_2SO_3, CuSO_3 + 5H_2O]$. Nach Étard stellt man das schwefligsaure Kupferoxyduloxyd am besten dar, indem man in eine kalt gesättigte und auf 65° erhaltene Lösung von essigsaurem Kupfer einen starken Strom schwefliger Säure einleitet, wobei zuerst das Salz $Cu_2SO_3, CuSO_3 + 5H_2O$ entsteht, das die Flüssigkeit breiförmig verdickt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



$$4Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3SO_2 + 6H_2O = (Cu_2SO_3, CuSO_3 + 2H_2O) + 8C_2H_4O_2 + CuSO_4.$$

Wenn man das Salz mit Natriumdisulfit, wässeriger schwefliger Säure oder destillirtem Wasser in geschlossenem Rohre auf 180° erhitzt, so bildet sich Schwefelsäure und metallisches Kupfer in krystallisirter Form. In einem Strome von schwefliger Säure, Kohlensäure oder Kohlenoxyd auf die gleiche Temperatur erhitzt, verliert es 26 Proc. an Gewicht, indem ein Sulfit, Cu_2SO_3, CuO, hinterbleibt, während Wasser und schweflige Säure entweichen. Im Schwefelwasserstoffstrome verwandelt es sich bei 180° in Kupfersulfürsulfid, Cu_2S, CuS. Bei Rothglühhitze im CO_2-Strome erhält man gleiche Molecüle CuO und Cu_2O. Danach hat das Salz nach Étard die Constitution:



$$(OH)_3S-O-Cu_2-O-S\begin{matrix}OH\\O\\O\end{matrix}Cu.$$

Schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat. — Wasserfrei $CuSO_4$. — Moleculargewicht = 159·5. — In 100: CuO = 49·83, SO_3 = 50·17. — Wasserhaltig, krystallisirt, Kupfervitriol, blauer Vitriol, cyprischer Vitriol $CuSO_4 + 5H_2O$. — Moleculargewicht = 249·5. — In 100: CuO = 31·85, SO_3 = 32·07, H_2O = 36·08.

Kupfervitriol findet sich häufig in Gruben, wo Schwefelkupfer enthaltende Erze brechen, als secundäres Erzeugniss theils krystallisirt, theils aufgelöst in den Grubenwässern (Cementwässer). Es führt den mineralogischen Namen Chalcanthit.

Wenn man Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) unter Mithülfe von Wärme in mässig verdünnter Schwefelsäure auflöst, so erhält man beim Erkalten der Auflösung oder beim Verdampfen derselben Krystalle von Kupfervitriol.

Behandelt man metallisches Kupfer in der Wärme mit concentrirter oder durch die Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnter Schwefelsäure, so entsteht, unter Entweichen von schwefliger Säure, wasserfreies schwefelsaures Kupfer, das nach dem Auflösen in siedendem Wasser Krystalle von Kupfervitriol liefert. Man glaubte früher, dass der Process durch die Gleichung $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ genau ausgedrückt

werde, neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass dem nicht so ist. Es bildet sich nämlich bei demselben stets eine geringe Menge eines pulverigen Absatzes, den Barruel[1]) zuerst für Schwefelkupfer hielt, von welchem aber Maumené[2]) gezeigt hat, dass er in den verschiedenen Perioden des Processes eine verschiedene Zusammensetzung hat[3]). Zu Anfang der Einwirkung des Kupfers auf die Säure ist er hellbraun und dann besteht er aus Halbschwefelkupfer, Cu_2S, später wird er dunkler und besteht dann aus Verbindungen dieses Sulfids mit Kupferoxyd, zuletzt ist er eine Verbindung von Kupfersulfid mit Kupferoxyd, CuO, CuS (siehe auch unten). In wässeriger schwefliger Säure löst sich Kupfer nach Barruel bei abgehaltener Luft allmälig unter Bildung von Kupfervitriol und Schwefelkupfer:



$$2Cu + 2SO_2 = CuSO_4 + CuS.$$

Unter Zusatz von Salpetersäure verwandelt verdünnte Schwefelsäure das Kupfer in schwefelsaures Kupfer. Die Einwirkung erfolgt bei gelinder Wärme, die entstandene und einige Zeit gekochte Lösung liefert salpetersäurefreien Vitriol (Anthon[4]). Auch bei Luftzutritt gibt verdünnte Schwefelsäure mit Kupfer schwefelsaures Kupfer (siehe unten).

Für die Benutzung in den Gewerben wird der Kupfervitriol im Grossen bereitet und zwar theils aus künstlich dargestelltem Schwefelkupfer, theils aus dem Kupfersteine, welcher bei dem Ausbringen des Kupfers fällt, und welcher im Wesentlichen Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält (siehe hüttenmännische Gewinnung des Kupfers). Bedeutende Mengen von Kupfervitriol werden bei verschiedenen chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen und neuerlichst stellt man ihn auch direct aus Kupfer, Kupferoxyd u. s. w. und verdünnter Schwefelsäure dar.

Zur Darstellung des Kupfervitriols aus Schwefelkupfer bringt man Kupfer (z. B. alte Bleche vom Schiffsbeschlage) auf dem Herde eines Flammenofens zum starken Glühen, wirft alsdann Schwefel ein, verschliesst die Oeffnungen des Ofens, bis die Vereinigung des Kupfers mit dem Schwefel erfolgt ist, stellt dann den Zug wieder her und bewirkt dadurch, dass das entstandene Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupfer und zu Kupferoxyd oxydirt wird (Cu_2S und $5O$ geben $CuSO_4$ und CuO). Man wirft hierauf die geröstete Masse noch heiss in Wasser, setzt zweckmässig, um das Kupferoxyd und basisches Salz aufzulösen, Schwefelsäure hinzu, und bringt die Lauge zur Krystallisation. Der ungelöste Rückstand wird im Ofen wieder mit Schwefel behandelt u. s. w. In der erhaltenen Kupfervitriollauge ist nicht selten etwas schwefelsaures Kupferoxydul enthalten (dessen Entstehung sich leicht erklärt), und es scheidet sich deshalb, wie Bischoff bemerkt hat, bisweilen metallisches Kupfer aus derselben ab, indem die Kupferoxydulsalze bekanntlich sehr leicht in Oxydsalze und metallisches Kupfer zerfallen ($Cu_2SO_4 = CuSO_4 + Cu$).

Der beim Kupferhüttenprocesse fallende Stein, welcher Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält, wird, wie wir später sehen werden, vor dem Verschmelzen zu Schwarzkupfer, mehrmals geröstet, wobei sich das Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupfer, das Schwefeleisen zum Theil zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, zum Theil in Eisenoxyd verwandelt.

---

[1]) J. Pharm. **20**, 15; auch Berzel. Jahresber. **15**, 155. — [2]) J. pr. Chem. **40**, 104. — [3]) Vergl. S. Pickering, Chem. Soc. J. **33**, 112. — [4]) Repertorium f. d. Pharm. **81**, 344.

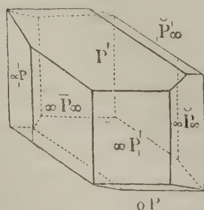
Die durch Auslaugen des gerösteten Steins erhaltene Lauge gibt bei der ersten und zweiten Krystallisation ziemlich eisenfreien Kupfervitriol. Aus der Mutterlauge, welche einen sehr eisenhaltigen Vitriol geben würde, fällt man jetzt durch Eisen das Kupfer aus, während man in früherer Zeit den aus den Mutterlaugen erhaltenen sehr unreinen Vitriol als schwarzen Vitriol in den Handel brachte. — Wie aus dem Kupfersteine lässt sich auch durch Rösten von Buntkupfererz, Kupferglanz u. s. w. Kupfervitriol darstellen, der aber meist sehr viel schwefelsaures Eisenoxydul enthält.

Wo es die Verhältnisse gestatten, nämlich da, wo Schwefelsäure zu niedrigem Preise zu haben ist, also z. B. in den Schwefelsäurefabriken, kann man Kupfervitriol durch Auflösen von geröstetem Schwarzkupfer, von Kupferhammerschlag u. s. w. in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen u. s. w. gewinnen. Lässt man über Kupfergranalien (gekörntes Kupfer) oder über Abfälle von Kupferblech oder Kupferdrehspäne, die sich, lose liegend, in einem hölzernen mit Blei ausgefütterten Bottiche befinden, warme verdünnte Schwefelsäure (10 bis 12° B. = 1·075 bis 1·091) fliessen und gibt man das Ablaufende wiederholt auf, so resultirt eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer, welche verdampft Kupfervitriol liefert. Die Mutterlaugen werden anstatt Säure verwandt. Ein zweckmässiges Verfahren zur Bereitung des Salzes, das zuerst auf der Okerhütte bei Goslar am Harze angewandt wurde und sich von da in alle Welt verbreitet hat. Der Silbergehalt des Kupfers bleibt zurück [1]).

Bei der Scheidung des Goldes von Silber durch Behandeln des goldhaltigen Silbers mit concentrirter Schwefelsäure, welche das Silber auflöst, das Gold ungelöst lässt (bei dem Affiniren), wird aus der entstandenen Auflösung des schwefelsauren Silbers das Silber durch Kupfer gefällt und so eine Auflösung von Kupfervitriol erhalten, welche, zur Krystallisation gebracht, ein sehr reines Salz liefert.

Der Kupfervitriol kommt jetzt bis auf einen geringen Gehalt an Eisensalz sehr rein in dem Handel vor und kann von letzterem leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden, besonders wenn man die Auflösung vor dem Krystallisiren mit etwas Salpetersäure erhitzt, um das etwa vorhandene Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz zu verwandeln, auch dann wohl noch die Lösung mit Kupferoxyd digerirt, um das Eisenoxyd zu fällen.

Fig. 174.



Der Kupfervitriol bildet grosse, lasurblaue, rhomboidale Krystalle des triklinen Systems (Fig. 174) von herbem, widrigem, metallischem Geschmacke, die, wie die übrigen löslichen Kupferoxydsalze, eine saure Reaction zeigen. Das specifische Gewicht derselben ist, nach Kopp, 2·274, nach Playfair und Joule bei 3·9° 2·242 bis 2·290. Sie enthalten 5 Mol. Wasser und verwittern oberflächlich an trockner Luft. Erhält man Kupfervitriol längere Zeit auf 25 bis 30°, so verliert derselbe nach Magnier de la Sourée [2]) 2 Mol. Wasser, indem das Hydrat $CuSO_4 + 3H_2O$ als bläuliches, amorphes Pulver hinterbleibt. Dasselbe gibt auch im Vacuum kein Wasser ab, während der Kupfervitriol bei der genannten Tempe-

[1]) Dingl. pol. J. **153**, 43; **154**, 423. — [2]) Compt. rend. **83**, 899.

ratur 4 Mol. Wasser verliert. Auch bei 100° C. entlässt der Kupfervitriol das Wasser bis auf 1 Mol., welches bei 200° C. ebenfalls entweicht, wo dann wasserfreies schwefelsaures Kupfer als eine weisse Salzmasse zurückbleibt. Dieses wird erst in starker Glühhitze zerstört, es gehen schweflige Säure und Sauerstoff weg und es bleibt Kupferoxyd zurück. Bei der Behandlung des Kupfers mit concentrirter Schwefelsäure scheidet sich, wie oben gesagt, ebenfalls wasserfreies Salz als weisses, krystallinisches Pulver aus. Das wasserfreie Salz hat grosse Neigung, wieder Wasser aufzunehmen, es zieht dasselbe begierig aus der Luft an und erhitzt sich stark damit beim Befeuchten, indem es blau wird. Es kann sogar zum Entwässern von Weingeist benutzt werden, indem es diesem das Wasser entzieht und in Alkohol ganz unlöslich ist.

Der Kupfervitriol löst sich in 3 Thln. kaltem und in $^1/_2$ Thl. kochendem Wasser. Nach Poggiale's[1]) Versuchen lösen 100 Thle. Wasser bei:

	Theile	
	krystallisirtes Salz	wasserfreies Salz
0°	31·61	18·20
10	36·95	20·92
20	42·31	23·55
30	48·81	26·63
40	56·90	30·29
50	65·83	34·14
60	77·39	38·83
70	94·00	45·06
80	118·03	53·15
90	156·44	64·23
100	203·32	75·35

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist nach Gerlach[2]) bei 15° und einem Procentgehalte an krystallisirtem Salze von:

Procent	Specifisches Gewicht
5	1·0335
10	1·0688
15	1·1060
20	1·1443
25	1·1848

In Weingeist ist der Kupfervitriol nur wenig löslich. Nach Schiff[3]) enthalten 100 Thle. einer bei 15° gesättigten Lösung in Weingeist von 40 Gewichtsprocenten 0·25 Thle. krystallisirtes Salz.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Kupfervitriols gegen Salzsäure. Diese Säure löst das Salz nämlich unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen und Abkühlen, vorausgesetzt, dass die Säure in hinreichender Menge angewandt worden, nur Krystalle von Kupferchlorid liefert, so dass alle Schwefelsäure in der Mutterlauge bleibt. Der gepulverte Vitriol und das entwässerte Salz absorbiren begierig 2 Mol. Salzsäuregas (Kane[4]).

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 8, 463. — [2]) Dingl. pol. J. 181, 129. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 118, 362. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 19, 1.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Zucker und Kupfervitriol, so bildet sich darin allmälig ein weisser, leicht löslicher Niederschlag, der auf 1 Mol. wasserfreies schwefelsaures Kupfer 1 Mol. Zucker und 4 Mol. Wasser enthält, so dass also gleichsam 1 Mol. Wasser durch 1 Mol. Zucker vertreten ist (Barreswill).

Nach Lecoq de Boisbaudran[1]) lassen sich auch Krystalle des schwefelsauren Kupfers mit 6 und mit 7 Mol. Wasser erhalten. Erstere, welche dem quadratischen Systeme angehören, entstehen, wenn man eine übersättigte Lösung von Kupfervitriol in Berührung mit einem Krystalle des quadratischen Salzes, $NiSO_4 + 4H_2O$, bringt, letztere, wenn man in gleicher Weise einen Eisenvitriolkrystall anwendet. Bringt man Kupfervitriollösungen mit beträchtlichen Mengen der Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd und Magnesia zusammen, so krystallisirt es gemeinschaftlich mit diesen isomorphen Salzen in der Gestalt des Eisenvitriols, nämlich mit 7 Mol. Wasser. Ist aber die Menge des Kupfervitriols überwiegend, so bekommt man Krystalle von der Form des Kupfervitriols, mit 5 Mol. Wasser, welche ebenfalls sehr veränderliche Mengen von den fraglichen isomorphen Salzen enthalten können (Mitscherlich).

Von Rammelsberg[2]) sind Versuche angestellt worden, um zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Salze in der Lösung vorhanden sein müssen, um Krystalle von der einen oder anderen Form zu geben. Lösungen, welche auf 1 Mol. Eisenvitriol weniger als 4 Mol. Kupfervitriol enthielten, gaben bei der ersten Krystallisation Krystalle von der Form des Eisenvitriols, erst bei dem Verhältniss von 1 Mol. Eisenvitriol auf 4 Mol. Kupfervitriol bildeten sich beim ersten Anschuss auch Krystalle von der Form des Kupfervitriols. Sie enthielten auf 1 Mol. Eisenoxydul 18 Mol. Kupferoxyd.

In früherer Zeit kamen Kupfervitriol und Eisenvitriol zusammenkrystallisirt sehr gewöhnlich im Handel unter dem Namen gemischter Vitriol vor, weil Gemische aus Eisenvitriol und Kupfervitriol von den Färbern benutzt werden. Jetzt ist dies, und mit Recht, weniger der Fall, da die beiden Salze am zweckmässigsten von den Färbern selbst in den geeignetsten Verhältnissen gemengt werden. Der sogenannte Salzburger Vitriol ist ein solcher gemischter Vitriol und wird je nach der Menge des Kupfersalzes, welche er enthält, mit 1, 2, 3 Adler Vitriol bezeichnet. Einen in blaugrünen vierseitigen Prismen mit schiefer Basis, in Frankreich vorkommenden Vitriol dieser Art fand Léfort[3]) nach der Formel $3FeSO_4 + CuSO_4 + 28H_2O$ zusammengesetzt, so dass also jedes Molecül des Salzes mit 7 Mol. Wasser in das gemischte Salz eingegangen ist. Eine analoge Zusammensetzung hatte der sogenannte Cyprische Vitriol von Chessy bei Lyon, aus zinkhaltigen Kupfererzen bereitet und in schön blauen, rhombischen Prismen vorkommend; er war nämlich $3ZnSO_4 + CuSO_4 + 28H_2O$. Beide Salze liessen sich direct darstellen. Ein sogenannter Halbkupfervitriol zeigte sich nach der Formel $2FeSO_4 + CuSO_4 + 21H_2O$ zusammengesetzt.

---

[1]) Compt. rend. 65, 1249. — [2]) Pogg. Ann. 91, 321; auch J. pr. Chem. 62, 76. — [3]) Compt. rend. 1841, 26, 185; auch Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 63 und 253.

Erhitzt man Kupfervitriol, welcher Eisenvitriol enthält, in einem Flammenofen bei Luftzutritt zum mässig starken Glühen, so wird der Eisenvitriol zersetzt und Wasser löst dann aus dem geglühten Salze reinen Kupfervitriol auf, unter Zurücklassung von Eisenoxyd. Auf diese Weise lässt sich im Grossen der Kupfervitriol vom Eisenvitriol befreien (siehe oben).

Die Reinheit des Kupfervitriols wird im Allgemeinen schon an der Farbe und Krystallform desselben erkannt. Eine grünliche Farbe deutet auf einen Gehalt an Eisensalz. Wird aus der Auflösung desselben durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer gefällt, so darf die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit keine Base, namentlich kein Eisenoxydul und kein Zinkoxyd enthalten, was leicht zu ermitteln ist, nachdem man durch Erhitzen mit Salpetersäure das Eisenoxydul in dieser Flüssigkeit in Eisenoxyd umgewandelt hat. Eisenhaltiger Kupfervitriol löst sich in Ammoniakflüssigkeit nicht vollständig auf, es bleibt Eisenoxyd zurück, das zwar in der dunkelblauen Flüssigkeit nicht leicht zu erkennen ist, aber beim Filtriren derselben auf dem Filter sichtbar wird.

Man benutzt den Kupfervitriol in der Färbekunst und zur Darstellung vieler blauen und grünen Anstrichfarben [Elsner[1]), über arsenfreie Kupferfarben]. In sehr bedeutender Menge wird er zu galvanoplastischen Abformungen und in constanten galvanischen Batterien verbraucht. Auch als Arzneimittel dient er, so als Aetzmittel (z. B. mit Eigelb angerührt als Paste auf die Haut gebracht) und als Brechmittel, namentlich beim Croup. Man verwendet ihn zum Conserviren der Eisenbahnschwellen und Wicke[2]) hat ihn zum Conserviren der Thierbälge empfohlen. Fehling's Probeflüssigkeit zur volumetrischen Bestimmung des körnigen Zuckers und des Fruchtzuckers wird auf folgende Weise bereitet. Man löst 40 g Kupfervitriol in 160 g Wasser, ferner 200 g Sal Seignette (*Tartarus natronatus*) in wenig Wasser, setzt dieser Lösung mindestens 600 bis 700 g Natronlauge von 1·12 zu, giesst allmälig die erste Lösung in die zweite und verdünnt die dunkelblaue Flüssigkeit bis zum Volumen von 1154·5 ccm, 10 ccm dieser Probeflüssigkeit entsprechen 0,050 g Zucker.

Basische Schwefelsäuresalze von Kupferoxyd oder Verbindungen von schwefelsaurem Kupfer mit Kupferoxydhydrat (vergl. unten) scheinen mehrere zu existiren. Sie sind grüne Pulver und werden im Allgemeinen erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Kupferhydroxyd oder kohlensaurem Kupfer digerirt oder wenn man die Lösung mit Alkali fällt, unter Vermeidung eines Ueberschusses dieser Base. Viele Chemiker haben sich mit Darstellung und Untersuchung derselben beschäftigt, aber sehr wenig übereinstimmende Resultate erzielt.

Die am häufigsten erhaltenen Salze sind das drittelsaure ($3\,CuO, SO_3$) und das viertelsaure Salz ($4\,CuO, SO_3$), beide wasserhaltig, Berzelius[3]) meint, dass aus einer Auflösung von Kupfervitriol durch Kali anfangs drittelsaures Salz gefällt werde, dass sich diesem später, auf vermehrten Zusatz von Kali, viertelsaures Salz beimenge und dass endlich, wenn das Alkali überschüssig zu werden anfange, der Niederschlag nur aus dem letzteren Salze bestehe.

---

[1]) J. pr. Chem. 35, 335. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 88, 188. — [3]) Gilb. Ann. 40, 300.

Denham Smith[1]) erhielt aus einer Auflösung von Kupfervitriol, durch Zusatz von Kali bis zur vollständigen Fällung, das viertelsaure Salz mit 3 Mol. Wasser ($4 CuO, SO_3 + 3 H_2O$), aus einer sehr verdünnten Lösung dasselbe Salz mit 5 Mol. Wasser. Kühn[2]) fand in dem auf ähnliche Weise dargestellten Salze 4 Mol. Wasser und bemerkt, dass zur vollständigen Fällung des Kupfers auf 4 Mol. Kupfervitriol genau 6 Mol. Kali erforderlich seien. Im Uebrigen muss auf die verschiedenen Abhandlungen verwiesen werden. Die älteren Untersuchungen sind von Proust[3]), Graham[4]), Kane, Kühn[5]). Das Mineral Langit ist dies basische schwefelsaure Kupfer (mit 4 Mol. Wasser); es bildet krystallinische Krusten, die aus sehr kleinen, rhombischen Krystallen bestehen und das specifische Gewicht 3·48 besitzen. Ausserdem sind noch die Verbindungen $8 CuO, SO_3 + 12 H_2O$, $5 CuO, SO_3 + 6 H_2O$, $8 CuO, 2 SO_3 + 7 H_2O$[6]), $7 CuO, 2 SO_3 + 7 H_2O$ und $7 CuO, 2 SO_3 + 5 H_2O$[7]) dargestellt worden. Letzteres Salz findet sich natürlich als Brochantit; man erhält dasselbe, nach Becquerel[8]), in warzenförmigen Krystallanhäufungen, wenn man porösen Kalkstein in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer legt. Kreide färbt sich in der Lösung grün und nach und nach entsteht ein Gemenge von basischem Salze und Gyps, aus welchem letzterer durch Ausziehen mit Wasser entfernt werden kann. So oder durch Dolomit gefälltes basisches Salz empfiehlt Kuhlmann als grüne Farbe. Auch die Verbindungen $3 CuO, SO_3, 2 H_2O$[9]), $6 CuO, 2 SO_3 + 5 H_2O$ und $+ 3 H_2O$[10]), $2 CuO, SO_3$[11]) sind dargestellt. Letztere Verbindung entsteht, wenn Krystalle von schwefelsaurem Kupfer mehrere Stunden bis zum dunklen Rothglühen im Platintiegel erhitzt werden, und bildet ein orangegelbes, amorphes Pulver, das sich an der Luft nicht verändert. Die Salze mit 2 und 3 Mol. CuO lassen sich als solche der Tetra- und Perhydroxylschwefelsäure betrachten, das Salz $4 CuO, SO_3 + 4 H_2O$ (oder mit mehr Wasser) als $SO(OCuOH)_4 + 2 H_2O$ (oder mehr Wasser).

Leblanc und Hünefeld geben an, dass eine concentrirte Kupfervitriollösung Kupferoxyd auflöse und dass aus dieser Lösung vierseitige Säulen erhalten werden.

Schwefelsaures Kupfer-Kalium. — Aus der gemischten Lösung gleicher Molecüle von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Kupfer erhält man grosse, hellblaue, monokline Krystalle von $K_2SO_4, CuSO_4 + 6 H_2O$, welche zu der bekannten Gruppe von Doppelsalzen gehören (Graham[12]). Specifisches Gewicht 2·137 nach Kopp, 2·164 bei 3·9° nach Joule und Playfair. Erhitzt man das Doppelsalz, so verliert es das Wasser, schmilzt zu einer schön grünen, glasigen Masse (Pierre) und krystallisirt beim Erstarren; aber im Augenblicke des Erstarrens verwandelt es sich unter heftiger Bewegung in ein feines Pulver (Graham). Es ist als Eruptionsproduct des Vesuvs beobachtet und als Cyanochroit beschrieben. Erhitzt man die Lösung des Salzes, so scheidet sich daraus

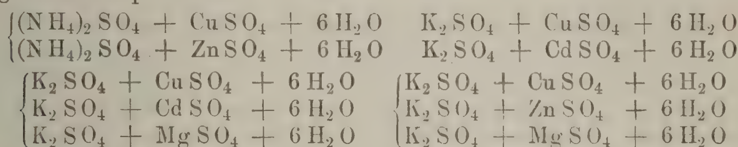
---

[1]) Berzel. Jahresber. 25, 280. — [2]) Pharm. Centralbl. f. 1847, 595. — [3]) Gehl. J. 6, 567. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 29, 29. — [5]) Schweigg. J. 60, 343. — [6]) Casselmann, Zeitschr. anal. Chem. 4, 24. — [7]) Reindel, J. pr. Chem. 100, 1. — [8]) Pharm. Centralbl. f. 1852, S. 392. — [9]) Persoz, Ann. chim. phys. [3] 25, 279; Reindel, J. pr. Chem. 102, 204; 106, 376. — [10]) Merz und Weith, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 210. — [11]) Roucher, J. Pharm. [3] 37, 249. — [12]) Berzel. Jahresber. 27, 139.

ein basisches Doppelsalz als hellgrünes, krystallinisches Pulver ab, das, nach Brunner[1]), die Zusammensetzung $K_2O, 4\,CuO, 4\,SO_3 + 4\,H_2O$ besitzt und beim Waschen zersetzt wird, sich nämlich in basisch schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt.

Schwefelsaures Kupfer-Ammonium, $(NH_4)_2SO_4, CuSO_4 + 6\,H_2O$. — Wie das Kaliumsalz zu erhalten, dem es entspricht. Specifisches Gewicht 1·757 nach Kopp.

Beide vorstehende Doppelsalze geben mit den anderen analogen Doppelsalzen der Magnesiumgruppe Salze, welche 1 Mol. von jedem der einzelnen Doppelsalze enthalten und deren Wassergehalt der Anzahl der Molecüle der einzelnen Doppelsalze entspricht. Die aus zweien der Doppelsalze bestehenden Salze enthalten also 12 Mol. Wasser, die aus dreien der Doppelsalze bestehenden Salze 18 Mol. Wasser u. s. w. Vohl[2]) hat eine lange Reihe derselben dargestellt und untersucht. Die Formeln einiger mögen als Beispiel dienen:



$$\begin{cases}(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 + 6\,H_2O\\(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4 + 6\,H_2O\end{cases}\qquad \begin{cases}K_2SO_4 + CuSO_4 + 6\,H_2O\\K_2SO_4 + CdSO_4 + 6\,H_2O\end{cases}$$

$$\begin{cases}K_2SO_4 + CuSO_4 + 6\,H_2O\\K_2SO_4 + CdSO_4 + 6\,H_2O\\K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O\end{cases}\qquad \begin{cases}K_2SO_4 + CuSO_4 + 6\,H_2O\\K_2SO_4 + ZnSO_4 + 6\,H_2O\\K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O\end{cases}$$

Schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. — Wenn man einer Auflösung von Kupfervitriol Ammoniakflüssigkeit in geringer Menge zusetzt, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, welcher basisches Salz ist und welcher sich auf Zusatz einer grösseren Menge von Ammoniakflüssigkeit mit tief lasurblauer Farbe auflöst. Eine eben solche ammoniakalische, aber concentrirtere Lösung wird durch Eintragen von Kupfervitriol in Ammoniakflüssigkeit erhalten. Aus dieser concentrirten Lösung scheiden sich nach längerer Zeit tiefblaue, grosse Krystalle aus (Mulder). Schneller kann man aber Krystalle aus derselben dadurch erhalten, dass man sie in einem hohen Cylinderglase vorsichtig mit einer Schicht starken Weingeistes übergiesst (indem man denselben langsam an der Wand des Gefässes herabfliessen lässt), welcher durch Wasseranziehung die Ausscheidung von Krystallen veranlasst. Noch schneller erhält man Krystalle, aber kleinere, oder ein krystallinisches Pulver, wenn man die blaue, ammoniakalische Auflösung mit Weingeist vermischt (Berzelius).

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystalle, rhombische Prismen, lösen sich in wenig Wasser leicht auf, werden aber durch viel Wasser unter Abscheidung eines basischen (viertelsauren) Salzes zersetzt. Sie sind unter dem Namen *Cuprum sulfurico-ammoniatum*, auch wohl *Cuprum ammoniatum* officinell, und haben nach allen Untersuchungen die Zusammensetzung $CuSO_4, 4\,NH_3 + H_2O$ (in 100: $CuO = 32·22$, $NH_3 = 27·89$, $SO_3 = 32·58$, $H_2O = 7·31$), so dass sich also Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältnisse wie im neutralen schwefelsauren Kupfer und ausserdem Ammoniak und Wasser oder Ammoniumoxyd und Ammoniak in denselben finden.

Das Salz ist eine der am längsten gekannten Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Metallsalze entstehen, und hat

---

[1]) Pogg. Ann. 15, 476; 32, 221. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 94, 57.

sich stets, weil es so leicht und so gut krystallisirt erhalten werden kann, besonderer Aufmerksamkeit erfreut. Erhitzt man die Verbindung vorsichtig bis auf 150°, so entweichen das Wasser und 2 Mol. Ammoniak, und es bleibt ein apfelgrünes Pulver, $CuSO_4, 2NH_3$ oder $Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{NH_3}}\!\!>\!SO_4$ (2. Abth., S. 117), zurück. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen auf ungefähr 260° kann alles Ammoniak aus der Verbindung fortgeschafft werden, so dass neutrales schwefelsaures Kupfer zurückbleibt (Kane).

1 Mol. wasserfreies Kupfersulfat absorbirt nach H. Rose[1]) sehr begierig 5 Mol. Ammoniakgas und bildet damit ein leichtes, tiefblaues Pulver. Beim Erwärmen bis auf 165° entweichen 4 Mol. Ammoniak aus der Verbindung. Ueber Schwefelsäure gibt sie kein Ammoniak ab, aber an feuchter Luft werden die Ammoniakmolecüle nach einander durch Wasser ersetzt, so dass die Verbindungen $CuSO_4, 4NH_3 + H_2O$, $CuSO_4, 2NH_3 + 3H_2O$ u. s. w. entstehen (Mendelejeff[2]).

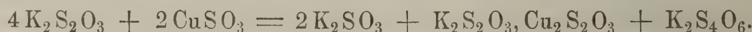
Unterschwefligsaures Kupferoxydul. Dies Salz entsteht, nach v. Hauer[3]), durch Zusatz einer concentrirten Kupfervitriollösung zu wässerigem, unterschwefligsaurem Natrium, bis die Flüssigkeit intensiv gelb geworden ist. Es scheiden sich dann am besten bei gelindem Erwärmen mikroskopisch goldglänzende Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Wasser und Weingeist und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $Cu_2H_4(S_2O_3)_3$ besitzen. Beim Erhitzen unter Luftabschluss zersetzt sich das Salz nach der Gleichung:



$$Cu_2H_4(S_2O_3)_3 = 2CuS + 2SO_2 + H_2SO_4 + S + H_2O.$$

In unterschwefligsaurem Natrium oder Kalium ist es leicht unter Bildung eines Doppelsalzes löslich.

Die Lösungen derselben sind farblos und schmecken süss, Alkali scheidet daraus Kupferoxydul ab; durch Säuren werden sie nur beim Erwärmen zersetzt. Ein Kaliumsalz, der Formel $K_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3 + 2H_2O$ entsprechend, wird, nach Rammelsberg[4]), erhalten, wenn man Lösungen von unterschwefligsaurem Kalium und schwefelsaurem oder essigsaurem Kupfer vermischt, wobei zugleich tetrathionsaures Kalium entsteht:



$$4K_2S_2O_3 + 2CuSO_3 = 2K_2SO_3 + K_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3 + K_2S_4O_6.$$

Es scheidet sich allmälig als ein gelber Niederschlag aus, der sich bald schwärzt, in Folge der Bildung von Schwefelkupfer, und der sich beim Erhitzen mit Wasser in schwarzes Schwefelkupfer verwandelt, indem schweflige Säure und Schwefelsäure in das Wasser übergehen. — Aus einer Lösung dieses Salzes in unterschwefligsaurem Kalium scheidet Weingeist eine ölige Flüssigkeit aus, die zu einem weissen Salze erstarrt, das nach der Formel $3K_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist. — Ein Natriumsalz ist wie das Kaliumsalz zu erhalten und tritt wie dies als gelber, krystallinischer Niederschlag auf, der am besten mit essigsäurehaltigem Wasser ausgesüsst wird. Seine Zusammensetzung entspricht

---

[1]) Pogg. Ann. 20, 150. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 3, 422. — [3]) Wien. Akad. Ber. 13, 443. — [4]) Pogg. Ann. 56, 321.

aber, nach Lenz[1]), der Formel $2 Na_2S_2O_3 + 3 Cu_2S_2O_3 + 5 H_2O$, nach Siewert[2]) $Na_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3, CuS + 4 H_2O$, welche letztere von F. Kessel[3]) bestätigt ist. Aus der Lösung desselben in unterschwefligsaurem Natrium fällt Weingeist ein weisses Salz, $3 Na_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3 + 2 H_2O$.

Nach Schütte[4]) existirt auch eine Verbindung von unterschwefligsaurem Kupfer(oxyd)oxydul-Natrium mit Ammoniak, $2 Na_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3, CuS_2O_3, 4 NH_3$, die man in violetten Nadeln krystallisirt erhält beim Zusatz einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zu einer ammoniakalischen Lösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorür. Im letzteren Falle tritt Sauerstoffabsorption ein.

Unterschwefelsaures Kupfer. — Die direct oder durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Kupfer und unterschwefelsaurem Baryum erhaltene Lösung des Salzes gibt beim Verdampfen kleine, trikline, etwas verwitternde Säulen, der Formel $CuS_2O_6 + 4 H_2O$ entsprechend. Ein basisches Salz, $CuS_2O_6, 3 CuO + 4 H_2O$, scheidet sich als blaugrüner Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung des neutralen Salzes ein wenig Ammoniak gibt. Aus der mit Ammoniak im Ueberschusse versetzten Lösung schiessen violettbraune Krystalle von unterschwefelsaurem Kupfer-Ammoniak, $CuS_2O_6, 4 NH_3$, an (Heeren[5]). Die nämliche Verbindung erhält man, nach Schweitzer[6]), durch Zersetzen von schwefelsaurem Kupfer-Ammoniak mittelst unterschwefelsauren Baryums. Wasser zerlegt dieselbe in Kupferhydroxyd, unterschwefelsaures Ammonium und Ammoniak.

Selenigsaures Kupfer. — Das neutrale Salz, $3 CuSeO_3 + H_2O$, entsteht durch Zusatz von einfach saurem selenigsaurem Ammonium zu warmer Kupfervitriollösung in käsigen, gelben Flocken, die sich in kleine, grünblaue, seidenglänzende Krystalle verwandeln (Berzelius, Muspratt[7]).

Selensaures Kupfer, $CuSeO_4 + 5 H_2O$. — Bildet schön blaue, durchsichtige, glänzende Krystalle, die mit Kupfervitriol isomorph sind (Mitscherlich[8]) und ein specifisches Gewicht von 2·559 haben (Topsoë). Mit selensaurem Ammonium und -Kalium bildet das selensaure Kupfer den Schwefelsäuresalzen entsprechende und damit isomorphe Verbindungen, die von Topsoë untersucht sind. Das specifische Gewicht des ersteren ist 2·221, das des letzteren 2·527.

Salpetersaures Kupfer. — Das Kupfer wird von mässig verdünnter Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit zu salpetersaurem Kupfer aufgelöst. Die Auflösung gibt beim Verdampfen entweder dunkelblaue, prismatische Krystalle, welche 3 Mol. Wasser enthalten, $Cu(NO_3)_2 + 3 H_2O$ [nach Gerhardt[9]) 4 Mol.], oder bei niederer Temperatur hellblaue, tafelförmige Krystalle mit 6 Mol. Wasser, $Cu(NO_3)_2 + 6 H_2O$. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, so dass sie schon an der Luft Feuchtigkeit anziehen, und sie lösen sich auch in Alkohol auf. Das

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 40, 99. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1866, 257. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 1677, 2000. — [4]) J. pr. Chem. 70, 249. — [5]) Pogg. Ann. 7, 72, 171. — [6]) J. pr. Chem. 67, 430. — [7]) Chem. Soc. Q. J. 2, 66. — [8]) Pogg. Ann. 11, 330. — [9]) Berzel. Jahresber. 27, 179.

specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist nach B. Franz[1]) bei einer Temperatur von 17·5° und einem Gehalte an wasserfreiem Salze von

5 Proc. . . .	1·0452	30 Proc. . . .	1·3298
10 „ . . .	1·0942	35 „ . . .	1·3974
15 „ . . .	1·1442	40 „ . . .	1·4724
20 „ . . .	1·2036	45 „ . . .	1·5576
25 „ . . .	1·2644		

Beim Erhitzen entweicht zuerst Wasser, dann schon bei wenig hoher Temperatur ein Theil der Säure, indem basisches Salz entsteht (Graham[2]), und beim Glühen bleibt endlich Kupferoxyd zurück, bekanntlich das gewöhnlichste Verfahren zur Bereitung dieses Oxyds. Eine Auflösung des Salzes löst Zinnfeilspäne fast mit derselben Heftigkeit auf, wie Salpetersäurehydrat, und wickelt man das Salz in Stanniol, so erfolgt die Reaction nicht selten unter heftigem Erglühen. — In England wird das Salz nach Lunge[3]) dadurch hergestellt, dass man Kupferblech und Drahtschnitzel in einem Flammofen oxydirt, das Oxyd in Salpetersäure löst und die Flüssigkeit in kupfernen Kesseln concentrirt.

Das basische Salz, welches schon bei gelindem Erhitzen des neutralen Salzes (innerhalb der Temperatur von 66° C. bis 300° C.) zurückbleibt, welches auch durch Kochen einer Auflösung des neutralen Salzes mit Kupfer oder Kupferhydroxyd, sowie durch Zusetzen von wenig Kalilösung oder Ammoniakflüssigkeit zu derselben erhalten werden kann, ist ein grünes Pulver. Seine Zusammensetzung entspricht, nach Graham (a. a. O.), der Formel $3\,CuO, N_2O_5 + H_2O$. Wenn man Kupferoxyd mit der stärksten Salpetersäure befeuchtet, so bildet sich, so sonderbar es erscheinen mag, dies Salz, wenn die Säure in grossem Uebermaasse vorhanden ist. — Nach Gerhardt[4]) ist das basische Salz nach der Formel $4\,CuO, N_2O_5 + 3\,H_2O$ zusammengesetzt, und auch Kühn[5]) fand diese Zusammensetzung.

Salpetersaures Kupfer-Ammoniak. — Leitet man Ammoniakgas in eine heisse, gesättigte Auflösung von salpetersaurem Kupfer bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages, so erhält man die Verbindung in blauen, dem rhombischen Systeme angehörigen Krystallen (Marignac[6]), welche beim Erhitzen unter lebhaftem Zischen zersetzt werden. Sie sind nach der Formel $Cu(NO_3)_2 + 4\,NH_3$ zusammengesetzt.

Salpetersaures Kupfer-Ammonium, $2\,NH_4NO_3 + Cu(NO_3)_2$, ist ein leicht lösliches, krystallisirendes Salz. Dampft man die Lösung desselben zu weit ein, so erfolgt Zersetzung unter Explosion, welche das Gefäss zerschlägt (Berzelius' Lehrbuch).

Salpetrigsaures Kupfer. — Versetzt man eine Lösung von salpetrigsaurem Blei mit Kupfervitriollösung und filtrirt von ausgefälltem Bleisulfate, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich sehr leicht unter Entwickelung von Stickoxyd zersetzt und an der Luft zu salpetersaurem Kupfer oxydirt. Durch Verdampfen im Vacuum erhält man, nach Hampe[7]),

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 5, 274. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 29, 13. — [3]) Dingl. pol. J. 190, 39. — [4]) A. a. O. — [5]) Pharm. Centralbl. 1847, 594. — [6]) Ann. min. [5] 12, 23. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 125, 345.

das basische Salz, $2\,CuO, N_2O_3$. Ein anderes basisches Salz, $Cu(NO_2)_2$, $3\,Cu(OH)_2$, wird nach B. van der Meulen[1]) erhalten, indem man Lösungen von Kaliumnitrit und Kupfersulfat mischt, Alkohol zumischt, von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfate und Kupferhydroxyde abfiltrirt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Es scheidet sich dann in federartig gruppirten Krystallnädelchen aus, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig, in Wasser und Alkohol sehr wenig, in verdünnten Säuren und Ammoniak leicht löslich sind. Ein salpetrigsaures Kupfer-Ammoniak entsteht, nach Schönbein, beim Einwirken von Luft auf eine Lösung von Kupferoxydul oder kohlensaurem Kupfer in Ammoniak, oder auf Kupfer oder Kupferoxyd, welches mit Ammoniak übergossen ist. Dampft man die in letzterer Weise erhaltene blaue Lösung ein und kocht den Rückstand mit einer concentrirten alkoholischen Ammoniaklösung, so erhält man, nach Peligot[2]), beim Erkalten des Filtrats violblaue Nadeln der Verbindung $Cu(NO_2)_2, 2\,NH_3 + 2\,H_2O$. Löst man das Salz in wenig Wasser, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten grüne Krystalle von der Zusammensetzung $Cu(NO_2)_2, 2\,CuO, 2\,NH_3 + H_2O$. Beide Salze verpuffen beim Erhitzen und explodiren in Papier gewickelt durch den Schlag eines Hammers.

Orthophosphorsaures Kupfer. — Beim Vermischen der Lösungen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium und schwefelsaurem Kupfer entsteht ein blaugrüner Niederschlag von phosphorsaurem Kupfer. Mitscherlich fand darin auf 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid 3 Mol. Kupferoxyd, H. Rose auf 1 Mol. Anhydrid nur 2 Mol. Oxyd. Rammelsberg[3]) hat nun gezeigt, dass der bei sehr überschüssigem Kupfersalze sich bildende Niederschlag die von Mitscherlich angegebene Zusammensetzung besitzt, nämlich der Formel $Cu_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$ entspricht, dass aber darin die Menge der Phosphorsäure zunimmt, wenn das Kupfersalz in geringer Menge überschüssig ist oder wenn gar das Natriumsalz überwiegt. Auch H. Schmidt fand in Otto's Laboratorium den bei überschüssigem Kupfersalze entstandenen Niederschlag, abgesehen von dem Wassergehalte, nach der Formel $Cu_3(PO_4)_2$ zusammengesetzt. Säuren und Ammoniak lösen das phosphorsaure Kupfer auf; Kali entzieht ihm selbst beim Kochen die Säure unvollständig. Mit Kohle geschmolzen liefert es Phosphorkupfer.

Die Mineralien: Libethenit, $4\,CuO, P_2O_5, H_2O$ (olivengrün, rhombisch, specifisches Gewicht 3·6), Tagilit, $4\,CuO, P_2O_5, 3\,H_2O$ (smaragdgrün, monoklin, specifisches Gewicht 4·1), Pseudomalachit oder Phosphorochalcit, $6\,CuO, P_2O_5, 3\,H_2O$ (dunkelgrün, monoklin, specifisches Gewicht 4 bis 4·4), Thrombolith, $2\,CuHPO_4 + 3\,H_2O$ (lauchgrün, amorph, specifisches Gewicht 3·4) u. a., welche vorzüglich von Kühn[4]), Hermann[5]), Berthier nnd Plattner untersucht sind, bestehen im Wesentlichen aus wasserhaltigem, basisch phosphorsaurem Kupfer in verschiedenen Sättigungsverhältnissen. Bergeman[6]) fand in allen einen geringen Arsensäuregehalt. Der Libethenit wird künstlich durch Erhitzen des neutralen Salzes $Cu_3(PO_4)_2$ mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre oder durch Einwirkuug von salpetersaurem Kupfer auf einfach saures

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 758. — [2]) Compt. rend. 53, 509. — [3]) Pogg. Ann. 68, 383. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 35, 218; 51, 123. — [5]) J. pr. Chem. 37, 175. — [6]) Pogg. Ann. 104, 190.

Calciumphosphat bei einer 100° überschreitenden Temperatur erhalten (Debray[1]).

Pyrophosphorsaures Kupfer. — Beim Vermischen der Lösungen von Kupferoxydsalzen und pyrophosphorsaurem Natrium entsteht ein grünlich weisser Niederschlag, welcher bei 100° C. blau wird und dann der Formel $Cu_2P_2O_7 + 2H_2O$ entspricht. Er löst sich in Säuren, Ammoniak und in einem Ueberschusse von pyrophosphorsaurem Natrium. Durch Glühen wird er blau und wasserfrei. Uebergiesst man die Lösung des pyrophosphorsauren Kupfers in Ammoniakflüssigkeit mit Weingeist, so scheiden sich nach und nach warzenförmige Krystallgruppen von $3Cu_2P_2O_7 + 2(CuO, 4NH_3) + 8H_2O$ aus (Schwarzenberg[2]). Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung erhält man dagegen das Salz $Cu_2P_2O_7, 4NH_3 + H_2O$.

Das Aufgelöstwerden des pyrophosphorsauren Kupfers von pyrophosphorsaurem Natrium beruht auf der Bildung löslicher Doppelsalze. Persoz[3]) erhielt die Verbindung $Na_4P_2O_7, Cu_2P_2O_7 + 12H_2O$ und $3Na_4P_2O_7, Cu_2P_2O_7 + 24H_2O$. Die erstere war himmelblau, die zweite hellblau. Auch mit pyrophosphorsaurem Kalium entstehen Doppelsalze.

Metaphosphorsaures Kupfer. — Gibt man eine Lösung von salpetersaurem Kupfer zu verdünnter Phosphorsäure, dampft die gemischte Flüssigkeit ab und erhitzt dann den Rückstand auf 316° C., so scheidet sich metaphosphorsaures Kupfer als bläulichweisses Pulver aus, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Schwefelsäure und Ammoniakflüssigkeit (Maddrell[4]).

Fleitmann[5]) hat die Bedingungen, unter denen dieses Salz in reichlicher Menge erhalten wird, näher untersucht. Es muss zunächst ein bestimmtes Verhältniss der Phosphorsäure zum Kupferoxyd stattfinden und zwar nimmt man am besten auf 5 Mol. Phosphorsäure 3 Mol. Kupferoxyd. Die Phosphorsäure wird als Lösung von bestimmtem Gehalte angewandt, das Kupferoxyd ohne Weiteres in derselben gelöst, zweckmässig unter Zusatz von etwas Salpetersäure, oder aber zuvor in Salpetersäure gelöst. Die anfangs klare Lösung des Kupferoxyds in der Phosphorsäure beginnt beim Eindampfen sich bald zu trüben; die Masse wird dickflüssig und es erfolgt die Ausscheidung eines intensiv blauen Salzes, welches einfach saures orthophosphorsaures Kupfer ist, $CuHPO_4$. Bei weiterem Eindampfen löst sich dieses Salz theilweise wieder auf, während die Orthophosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergeht. Mit steigender Temperatur erfolgt dann ein zweites Gestehen der Mischung und die Ausscheidung eines bläulich weissen Salzes, welches pyrophosphorsaures Kupfer ist, $Cu_2P_2O_7$. Unter lebhaftem Spritzen geht nun endlich mit steigender Temperatur die Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure über und es beginnt alsbald die Ausscheidung von metaphosphorsaurem Kupfer. Während dieser Ausscheidung muss man fleissig mit dem Platinspatel umrühren und die Masse von der Wand des Gefässes abstossen. Man steigert die Temperatur auf ungefähr 350° C. Die Operation ist beendet, sobald die Mischung aufhört zu spritzen und die überschüssige Metaphosphorsäure in dicken

[1]) Ann. chim. phys. [3] **61**, 439. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 133. — [3]) Pharm. Centralbl. 1847, 610. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **61**, 62. — [5]) Pogg. Ann. **78**, 242.

Wolken zu verrauchen beginnt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser und süsst nun das zurückbleibende pulverig krystallinische metaphosphorsaure Kupfer so lange aus, als das Waschwasser noch saure Reaction zeigt. Wendet man ein etwas grösseres Verhältniss von Phosphorsäure zum Kupferoxyd an, so löst sich das entstandene metaphosphorsaure Kupfer bei der Einwirkung der starken Glühhitze einer Berzelius'schen Lampe in der überschüssigen Metaphosphorsäure vollkommen wieder auf. Mindert man dann die Temperatur sehr allmälig und lässt man die Phosphorsäure verrauchen, so erfolgt, besonders bei leichtem Bewegen der Masse mit einem Platinspatel, die Wiederbildung und Ausscheidung des metaphosphorsauren Kupfers in glänzenden Krystallen, die um so grösser und deutlicher sind, je mehr Zeit und Ruhe man ihnen zur Bildung lässt.

Durch Wechselzersetzung des im Vorhergehenden beschriebenen metaphosphorsauren Kupfers mit einer Lösung von Schwefelnatrium erhielt Fleitmann ein krystallisirtes, dimetaphosphorsaures Natrium, $Na_2P_2O_6 + 2H_2O$. Entweder ist daher in dem Maddrell'schen Kupfersalze eine andere Modification der Metaphosphorsäure enthalten, als in den anderen Maddrell'schen Metaphosphorsäuresalzen, oder es findet bei der Zersetzung desselben durch Schwefelnatrium eine Umwandlung der Säure statt (2. Abth., S. 370). Fleitmann hält das Kupfersalz für dimetaphosphorsaures Kupfer, CuP_2O_6.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Fleitmann's dimetaphosphorsaurem Natrium und schwefelsaurem Kupfer, so bleibt die Mischung vollkommen klar, und es scheidet sich keine Spur von dimetaphosphorsaurem Kupfer aus. Dies scheint dagegen zu sprechen, dass unser fragliches Kupfersalz dimetaphosphorsaures Kupfer ist. Auf Zusatz von Weingeist zu der Mischung oder beim Verdunsten derselben scheidet sich aber das unlösliche Kupfersalz aus und ist, einmal entstanden, vollkommen unlöslich in der Mischung. Dies deutet auf eine Umwandlung. Nimmt man indess anstatt der Lösung von schwefelsaurem Kupfer eine Lösung von Kupferchlorid, so scheidet sich aus der gemischten Flüssigkeit das unlösliche Kupfersalz sehr bald in kleinen Krystallen aus, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten, $CuP_2O_6 + 4H_2O$ [1]). Werden ziemlich concentrirte Lösungen von 2 Mol. dimetaphosphorsaurem Ammonium und 1 Mol. Kupferchlorid vermischt, so scheiden sich verworrene nadelförmige, lebhaft blaue Krystalle aus, ein Doppelsalz von dimetaphosphorsaurem Kupfer und dimetaphosphorsaurem Ammonium, $(NH_4)_2P_2O_6$, $CuP_2O_6 + 4H_2O$, oder dimetaphosphorsaures Kupfer-Ammonium. Die Krystalle sind sehr wenig löslich in Wasser, sie entlassen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil des Wassers, bei 100° 2 Mol. Bisweilen erhält man bei der Bereitung sogleich Krystalle mit 2 Mol. Wasser [2]).

Phosphorigsaures Kupfer wird, nach H. Rose, als blauer Niederschlag erhalten beim Vermischen der Lösungen von Kupferchlorid und phosphorigsaurem Ammonium. Nach Wurtz [3]) erhält man das neutrale Salz, $CuHPO_3 + 2H_2O$, als körnig krystallinischen Niederschlag auf Zusatz von wässeriger phosphoriger Säure zu essigsaurem Kupfer.

Es gibt beim Erhitzen Wasser, dann Wasserstoffgas, mit Zurücklassung eines Gemenges von Kupfer und phosphorsaurem Kupfer. Von

[1]) A. a. O. S. 256. — [2]) A. a. O. S. 345. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **16**, 213.

überschüssiger Säure wird es gelöst, die Lösung scheidet beim Kochen metallisches Kupfer aus (H. Rose [1]).

Unterphosphorigsaures Kupfer. — Kupferhydroxyd löst sich in der wässerigen Säure, die Lösung lässt allmälig metallisches Kupfer fallen (H. Rose [2]). Auch die durch Wechselzersetzung von unterphosphorigsaurem Baryum und Kupfervitriol erhaltene Lösung zersetzt sich schon bei 60° unter Abscheidung von Kupferwasserstoff. Nur einmal gelang es Wurtz [3]), kleine blaue Krystalle von der Zusammensetzung $Cu(H_2PO_2)_2$ zu erhalten, welche sich bei 65° plötzlich unter heftiger Reaction zersetzten.

Arsenigsaures Kupfer. — Digerirt man kohlensaures Kupfer mit arseniger Säure und Wasser, so entsteht eine Lösung, welche, verdampft, ein gelbgrünes Salz hinterlässt, wahrscheinlich neutrales Salz. Die Lösung wird nicht durch Alkalien gefällt (Berzelius). Der gelblichgrüne Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu einer Lösung von Kupfervitriol eine Lösung von arseniger Säure gibt und dann vorsichtig mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, oder wenn man eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von arseniger Säure, oder eine ammoniakalische Lösung von arseniger Säure mit einer Lösung von Kupfervitriol vermischt, das sogenannte Scheel'sche Grün, ist $2\,CuO, As_2O_3 + H_2O$ oder $CuHAsO_3$ [4]). Kali löst die Verbindung mit blauer Farbe; aus der Lösung scheidet sich allmälig Kupferoxydul aus, indem Arsensäure entsteht; Ammoniakflüssigkeit löst sie sogleich farblos zu einer Lösung, welche Arsensäure und Kupferoxydul enthält.

Schweinfurter Grün. — Diese prächtigste aller grünen Farben ist eine Verbindung von arsenigsaurem Kupfer mit essigsaurem Kupfer, entsprechend der Formel $Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_3O_2}{AsO_2} + Cu(AsO_2)_2$. Zur Darstellung desselben lässt man 10 Thle. Grünspan in einem kupfernen Kessel in so viel warmem Wasser zergehen, als nöthig ist, einen dünnen Brei zu bilden. Diesen gibt man, zur Abscheidung der mechanisch beigemengten Unreinigkeiten, durch ein Sieb. Man löst alsdann 8 bis 9 Thle. gepulverte arsenige Säure in einem kupfernen Kessel in 100 Thln. kochendem Wasser auf. Zu dieser filtrirten und wieder zum Kochen erhitzten Auflösung setzt man nun, unter fortwährendem Kochen, den Grünspanbrei in kleinen Mengen nach und nach zu, und hält mit dem Kochen so lange an, bis die Flüssigkeit über der entstandenen Farbe klar und farblos erscheint, der Niederschlag körnig geworden ist und die prächtig grüne Farbe angenommen hat. Anfangs scheidet sich voluminöses, arsenigsaures Kupferoxyd aus und es wird Essigsäure frei, aber allmälig verwandelt sich dasselbe in das Doppelsalz. Je langsamer diese Umwandlung erfolgt, desto krystallinischer ist das Product.

Das Schweinfurter Grün wird sehr häufig auf Tapeten und Rouleaux angewandt, ist aber wegen der Giftigkeit eine sehr gefährliche Farbe. Abgesehen von dem giftigen Staube, den namentlich damit gefärbte, oder vielmehr angestrichene, Rouleaux erzeugen, soll die Farbe in feuchten Localitäten die Veranlassung zur Entwickelung des höchst giftigen Arsen-

[1]) Pogg. Ann. **12**, 292. — [2]) Pogg. Ann. **12**, 292. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **16**, 199. — [4]) Bloxam, Chem. Soc. Qu. J. **15**, 281.

wasserstoffgases geben. Die Farbe erleidet auch vielfach Anwendung bei der Fabrikation von Kopfputzen (Blumenblättern), ja damit gefärbte Ballkleider waren sehr verbreitet. Trotz der zahlreichen Unglücksfälle und trotz in neuerer Zeit strenger Polizeistrafen wird diese giftige Farbe noch immer angewandt.

Schwedisch Grün, Neuwieder Grün, Mitisgrün und viele andere schöngrüne Farben sind ebenfalls Schweinfurter Grün, nur versetzt mit farblosen Substanzen.

Die Arsenikfarben geben sich schon beim Anzünden der damit gefärbten Stoffe durch den knoblauchartigen Geruch zu erkennen. Man kann die giftige Farbe von den Tapeten u. s. w. durch Ammoniakflüssigkeit ausziehen. Schwefelammonium fällt aus der ammoniakalischen Flüssigkeit Schwefelkupfer; fügt man dann salpetersaures Silber hinzu, so zersetzt man das überschüssige Schwefelammonium, es scheidet sich Schwefelsilber aus, und in dem Filtrate erhält man bei vorsichtigem Neutralisiren mit Salpetersäure den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber. Auch durch die Marsh'sche Probe lässt sich in den Farben das Arsen leicht nachweisen.

Arsensaures Kupfer. — Die Auflösungen der Kupferoxydsalze werden durch die Auflösungen der neutralen und einfach sauren arsensauren Alkalien grünlich blau gefällt. Das neutrale Salz, $Cu_3(AsO_4)_2 + 4 H_2O$, erhält man nach Debray [1]) durch Einwirkung von salpetersaurem Kupfer auf arsensaures Calcium bei 50 bis 60° als blaues, amorphes Pulver. Erhitzt man dasselbe mit Wasser auf 200° oder besser mit einer Lösung von salpetersaurem Kupfer auf wenig über 100°, so erhält man olivengrüne Krystalle des Salzes $4 CuO, As_2O_5 + H_2O$ oder $AsO_4\begin{cases}Cu\\Cu.OH\end{cases}$, das sich natürlich als Olivenit findet. Verdampft man die saure Lösung des kohlensauren Kupfers in wässeriger Arsensäure bei 70°, so erhält man blassblaue, perlglänzende Blättchen des einfach sauren Salzes, $CuHAsO_4 + H_2O$ (Debray). Durch Fällen eines Kupferoxydsalzes mit etwas mehr als zur Fällung hinreichendem, einfach saurem arsensaurem Ammonium erhält man einen schön hellblauen, nach dem Glühen mattgrünen Niederschlag, der der Formel $5 CuO, 2 As_2O_5$ entspricht. Das Filtrat von dem Niederschlage reagirt sauer (Salkowski [2]). Verbindungen des Kupferoxyds mit der Arsensäure kommen in der Natur vor, und bisweilen ist darin ein Theil der Arsensäure durch Phosphorsäure vertreten. (Olivenit, siehe oben, Euchroit, $AsO_4\begin{cases}(CuOH)_2\\H\end{cases}$, Erinit, $(AsO_5)_2Cu_5 + 2 H_2O$, Trichalcit, $Cu_3(AsO_4)_2 + 5 H_2O$, Klinoklasit oder Strahlerz, $AsO_4(CuOH)_3$, u. a.)

Antimonsaures Kupfer fällt als blaugrünes Krystallmehl beim Versetzen von Kupfervitriol mit metantimonsaurem Kalium und hat nach Allen [3]) die Zusammensetzung $Cu(SbO_3)_2 + 4 H_2O$. Bei 260° verliert es 3 Mol. Wasser, bei 360° wird es nahezu, in schwacher Rothglühhitze völlig wasserfrei. Beim Glühen über der Gebläselampe zeigt es die Erscheinung des Erglühens mit grossem Glanze (Berzelius, Allen).

[1]) Ann. chim. phys. [3] **61**, 423, 443. — [2]) J. pr. Chem. **104**, 106. — [3]) Chem. News **42**, 193.

Borsaures Kupfer. — Beim Vermischen der Lösungen von neutralem borsaurem Natrium oder Borax und Kupfervitriol entstehen grüne Niederschläge, welche von Säuren leicht gelöst werden und beim Erhitzen zu einem grünen Glase schmelzen. Die Zusammensetzung derselben ist nach der Concentration und Temperatur der Lösungen verschieden (der in der Kälte gefällte, z. B. $9\,CuO, 5\,B_2O_3, 9\,H_2O$, der in der Hitze gefällte $11\,CuO, 5\,B_2O_3, 11\,H_2O$), sie ändern sich beim Auswaschen, indem dadurch Borsäure entzogen wird, und sie können durch anhaltendes Kochen mit Wasser in wasserhaltiges Kupferoxyd umgewandelt werden. Sie enthalten immer von dem angewandten Kupfersalze und auch Alkalisalz (H. Rose[1]).

Kohlensaures Kupferoxydul. — Tröpfelt man eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure in eine Auflösung von kohlensaurem Natrium, so entsteht ein gelber Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxydul. Nach Gmelin ist derselbe nur Oxydulhydrat.

Kohlensaures Kupfer. — Das neutrale Salz ist noch unbekannt, man kennt nur basische Salze, das heisst Verbindungen von neutralem Salze mit Oxydhydrat.

Das Mineral Kupferlasur oder Azurit, ausgezeichnet durch die schön blaue Farbe seiner monoklinen Krystalle, ist zweidrittelkohlensaures Kupfer, $3\,CuO, 2\,CO_2 + H_2O$, nämlich die Verbindung von 2 Mol. kohlensaurem Kupfer und 1 Mol. Kupferoxydhydrat, $Cu(OH)_2 + 2\,CuCO_3$ oder $(CO_3)_2\begin{matrix}(CuOH)_2\\Cu\end{matrix}$ (siehe Kupfererze). Die Verbindung soll nach einem geheim gehaltenen Verfahren künstlich als *Bleu verditre* dargestellt werden[2]). Nach Debray erhält man durch Erhitzen von salpetersaurem Kupfer, Kreide und etwas Wasser unter einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären krystallinische Warzen von Azurit.

Die Lasur hat ein specifisches Gewicht von 3·5 bis 3·88; sie entlässt, gepulvert, noch nicht bei 200° C. Kohlensäure und Wasser, erst bei 300° C. wird sie in Kupferoxyd verwandelt, das etwas Wasser zurückhält. In Wasser von 60 bis 80° C. wird sie nicht verändert, aber beim Kochen mit Wasser geht Kohlensäure weg, und wird sie nach und nach zu braunschwarzem Kupferoxydhydrat (H. Rose[3]).

Der Malachit, durch seine schöne, grüne Farbe ausgezeichnet, ist halbkohlensaures Kupfer, $2\,CuO, CO_2 + H_2O$, das ist die Verbindung von gleichen Molecülen kohlensaurem Kupfer und Kupferoxydhydrat, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ oder $CO_3(CuOH)_2$ (siehe Kupfererze). Bei 220° C. zersetzt sich der gepulverte Malachit sehr langsam; bei 250° C. wird er braun, bei 300° C. schwarz; das entstandene Kupferoxyd hält etwas Wasser zurück. Mit Wasser gekocht wird er schmutzig grün, dann schwarz (H. Rose). Er hat ein specifisches Gewicht von 3·7 bis 4·0 und krystallisirt im monoklinen Systeme.

Vermischt man concentrirte und kalte Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und kohlensaurem Natrium oder Kalium, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, der beim längeren Stehen der Flüssigkeit und

---

1) Pogg. Ann. 87, 470 u. 587; Ann. Chem. Pharm. 84, 223. — 2) Phillips, Ann. chim. phys. 7, 44. — 3) Ann. Chem. Pharm. 80, 236.

beim Auswaschen grün und dichter wird. Er hat dann die Zusammensetzung des Malachits, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$. Werden die Lösungen mässig erwärmt mit einander vermischt, so ist der entstehende Niederschlag sogleich grün. Der Niederschlag verändert sich noch nicht bei 158° C., aber bei 300° C. verwandelt er sich allmälig in sammtschwarzes, wasserhaltiges Kupferoxyd. Beim Kochen mit Wasser wird er braun (H. Rose a. a. O.). 1 Thl. bedarf über 300 Thle. kohlensäurehaltiges Wasser, um gelöst zu werden (Lassaigne).

Der blaue Niederschlag, welcher, wie erwähnt, durch kohlensaures Kalium und Natrium in kalten Lösungen von Kupferoxydsalzen hervorgebracht wird, enthält, nach H. Rose, Alkali, nach dessen Entfernung, durch Auswaschen, er grün wird. Nach Brunner[1]) unterscheidet sich dieser Niederschlag von dem grünen dadurch, dass er 1 Mol. Wasser mehr enthält, welches er feucht sehr leicht, trocken erst bei 110° C. verliert. Favre[2]) hält ihn für noch reicher an Wasser.

Legt man ein Stück porösen Kalkstein in eine Lösung von salpetersaurem Kupfer, so überzieht sich dasselbe mit krystallisirtem, basisch salpetersaurem Kupfer; bringt man dann dasselbe in eine verdünnte Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium, so verwandelt sich das basische Salpetersäuresalz in krystallisirten Malachit. Bei längerer Einwirkung entsteht ein Doppelsalz von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Kupfer (Becquerel[3]).

Die grosse Neigung des kohlensauren Kupfers, sich mit Kupferoxydhydrat zu Malachit zu verbinden, scheint die Entstehung anderer basischer Verbindungen durch Fällung, wenn nicht zu verhindern, doch zu erschweren. Kühn[4]) gibt indess an, eine ganze Reihe solcher Verbindungen erhalten zu haben. Die Verbindung $3[Cu(OH)_2 + CuCO_3] + H_2O$, welche Struve[5]) erhalten hat, und welche $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser mehr enthält als der Malachit, wird wohl nichts anderes als Malachit sein. Durch Zersetzung von kohlensaurem Kupfer-Ammoniak sind von Favre[6]) noch andere basische Verbindungen dargestellt worden (siehe die folgende Verbindung). Der sogenannte edle Grünspan (*Aerugo nobilis*), welcher sich auf dem Kupfer in feuchter Luft bildet, ist ebenfalls ein basisches kohlensaures Kupfer und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung des Malachits.

Kohlensaures Kupfer-Ammoniak. — Eine Auflösung von kohlensaurem Kupfer in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium liefert, wenn sie mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen wird, nach einiger Zeit schöne, intensiv blaue, im durchfallenden Lichte purpurfarbene Nadeln, entsprechend der Formel $CuCO_3 + 2NH_3$. Sie werden durch Wasser zersetzt, es löst sich ein Theil des kohlensauren Kupfers und es bleibt die Verbindung $Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_2O$ (die Brunner'sche Verbindung) zurück. Ebendieselbe scheidet sich in grünblauen Krystallkrusten ab, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher sich das kohlensaure Kupfer-Ammoniak abgelagert hat, freiwillig verdunsten lässt; verdünnt man aber diese Flüssigkeit mit vielem Wasser, so wird

[1]) Berzel., Jahresber. 25, 290. — [2]) Pharm. Centr. 1844, 458. — [3]) Ebend. 1852, 392 u. 1853, 152. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 73, 83. — [5]) Ebend. 80, 253. — [6]) A. a. O.

eine noch basischere Verbindung, nämlich $2\,Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_2O$, erhalten (Favre[1]).

Kohlensaures Kupfer-Kalium. — Lässt man eine Lösung von salpetersaurem Kupfer in einem dünnen Strahle in eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium fliessen, indem man unausgesetzt umschwenkt oder umrührt, so bildet sich eine intensiv blaue Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Stunden seidenartige Nadeln der Verbindung $K_2CO_3 + 5\,CuCO_3 + 10\,H_2O$ ausscheiden (Deville[2]).

Kohlensaures Kupfer-Natrium. — Wie die vorige Verbindung zu erhalten oder dadurch, dass man kohlensaures Kupfer in gelinder Wärme in einer Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium löst. Die Verbindung krystallisirt in blauen, nach Senarmont monoklinen Prismen und entspricht der Formel $Na_2CO_3 + CuCO_3 + 3\,H_2O$ (Deville a. a. O.; Struve[3]). Von Wasser wird sie zersetzt. Kühn gibt an, ein analoges Doppelsalz mit 5 Mol. Wasser in kleinen, schön blauen Krystallen erhalten zu haben. Die wasserfreie Verbindung erhält man nach Debray[4]) durch Erhitzen eines Breies von dreibasisch salpetersaurem Kupfer, überschüssigem, saurem kohlensaurem Natrium und wenig Wasser auf 160°.

Kupfercyanür, Cu_2Cy_2. — Das Kupfercyanür ist, wie das Chlorür, weiss, unlöslich oder doch wenig löslich. — Kupferoxydulhydrat, aus in Salzsäure gelöstem Kupferchlorür durch Kali gefällt, verwandelt sich beim Uebergiessen mit Blausäure, unter Erwärmung, in Cyanür (Berzelius, Rammelsberg[5]). — Aus einer mit schwefliger Säure vermischten Lösung eines Kupferoxydsalzes fällt das Cyanür auf Zusatz von Blausäure, aus einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure auf Zusatz von Cyankalium in weissen, käsigen Flocken nieder (Berzelius, Proust). — Wird Blei-Kupfercyanür, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und lässt man die entstehende Lösung von Wasserstoff-Kupfercyanür, nachdem sie filtrirt ist, an der Luft freiwillig verdunsten, so zerfällt das Wasserstoff-Kupfercyanür in Blausäure, welche entweicht, und in Kupfercyanür, welches in ausserordentlich glänzenden, farbenspielenden, monoklinen Krystallen auftritt. Bei der Darstellung auf diesem Wege muss ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff vermieden werden, weil dieser auch auf das Wasserstoff-Kupfercyanür zersetzend wirken würde (Wöhler[6]). — Kupfercyanürcyanid hinterlässt beim Erhitzen Kupfercyanür.

Das Kupfercyanür schmilzt beim Erhitzen, löst sich in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf; concentrirte Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung von Stickoxyd. Ammoniakflüssigkeit löst es farblos, auch viele Ammoniumsalze lösen es (Pagenstecher[7]). Mit alkalischen Cyaniden bildet es Doppelsalze, aus denen Säuren das Cyanür fällen (siehe unten).

Kupfercyanid, $CuCy_2$. — Das Kupfercyanid ist eine höchst unbeständige Verbindung. Wenn man die Auflösung eines Kupferoxyd-

[1]) Pharm. Centr. 1844, 458. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 80, 251. — [3]) Daselbst S. 254. — [4]) Compt. rend. 49, 218. — [5]) Pogg. Ann. 42, 120. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 74, 206 u. 78, 37. — [7]) Trommsdorff, Neues Journ. d. Pharm. 3, 451.

salzes, z. B. von neutralem essigsaurem Kupfer, mit Blausäure oder Cyankalium vermischt, so entsteht ein reichlicher, gelber Niederschlag, welcher ohne Zweifel Kupfercyanid ist, und Kupferoxydhydrat wandelt sich beim Uebergiessen mit Blausäure in denselben Körper um. Aber schon nach einigen Minuten verändert derselbe unter der Flüssigkeit die Farbe, er wird grün und verwandelt sich in die folgende Verbindung, indem Cyan entweicht; beim Erhitzen entsteht Cyanür (Gmelin, Rammelsberg[1]).

Kupfercyanürcyanid. — Das auf die eine oder andere Weise gebildete gelbe Kupfercyanid verändert, wie vorstehend gesagt, nach einigen Minuten die Farbe und verwandelt sich unter Freiwerden von Cyan in grüne, glänzende Krystallkörner von Cyanürcyanid, $Cu_2Cy_2, CuCy_2 + 5H_2O$. Dieselben entlassen schon bei 100° C. Wasser und Cyan, und es hinterbleibt Cyanür; Salzsäure löst sie unter Entwickelung von Blausäure, aus der Lösung fällt Kali ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxydul (Rammelsberg). Kalilauge gibt damit Kalium-Kupfercyanür, unter Ausscheidung von Kupferoxyd; Cyankaliumlösung zieht anfangs vorzüglich Kupfercyanür aus, dann löst sich auch das Cyanid, unter Freiwerden von Cyan, zu Kalium-Kupfercyanür (Gmelin). Nach Dufau enthält das grüne Cyanürcyanid nur 1 Mol. Wasser.

Wenn man, nach Dufau[2]), ein Kupfersalz durch eine mässig concentrirte Lösung von Cyankalium fast vollständig ausfällt, so resultirt ein amorphes, olivenfarbenes Pulver, ein Cyanürcyanid von der Formel $2Cu_2Cy_2, CuCy_2 + H_2O$.

Kupfercyanürcyanid-Ammoniak. Wird die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Cyanammonium anstatt mit Cyankalium gefällt, so entsteht ein bläulicher Niederschlag von $Cu_2Cy_2, CuCy_2 + 2NH_3 + H_2O$. Dies ammoniakalische Kupfercyanürcyanid ist, nach dem Trocknen, ein blaugrünes Pulver, das bei 100° Wasser und Ammoniak verliert und sich bei höherer Temperatur in Kupfercyanür verwandelt. Von Wasser wird es gelöst; beim Kochen der Lösung fällt Kupfercyanür nieder, es entweicht Ammoniak und in der Flüssigkeit findet sich Ammonium-Kupfercyanür.

Die vorige Verbindung löst sich in Ammoniakflüssigkeit mit himmelblauer Farbe; aus der Lösung setzen sich beim freiwilligen Verdunsten schön grüne Nadeln von $Cu_2Cy_2, CuCy_2 + 4NH_3$ ab. Leicht erhält man dieselben, wenn man einen Strom Blausäure in Ammoniakflüssigkeit leitet, worin Kupferoxyd suspendirt ist. Auch die Lösung des Kupfercyanürs in Ammoniakflüssigkeit gibt beim Verdunsten diese Verbindung. Die Krystalle sind metallglänzend, unveränderlich an der Luft.

Löst man die vorige grüne Verbindung in Ammoniakflüssigkeit und leitet man durch diese Lösung einen Strom Ammoniakgas, so scheiden sich beim Erkalten blaue Nadeln und Schuppen ab, welche an der Luft Ammoniak verlieren und grün werden. Sie sind $Cu_2Cy_2, CuCy_2 + 6NH_3$. Auch das Kupfercyanürcyanid und Kupfercyanür können zur Darstellung dieser Verbindung benutzt werden (Dufau[3]). — Aehnliche Verbindungen hat Liebig[4]) beobachtet. Giesst man in wässerige Blausäure eine Lösung

---

[1]) Pogg. Ann. 42, 121. — [2]) Pharm. Centralbl. f. 1853, 488. — [3]) Pharm. Centralbl. f. 1853, 489. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 95, 118.

von Kupferhydroxyd in Ammoniak, bis der Geruch des letzteren deutlich bleibt, erhitzt sodann die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung zum Sieden und fügt dann noch unter fortdauerndem Erhitzen nach und nach von der ammoniakalischen Kupferlösung hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit flimmernde Krystallblättchen aus. Wird nun filtrirt, so erhält man beim Erkalten sehr glänzende, grüne, rectanguläre Blättchen, der Formel $2\,Cu_2Cy_2, CuCy_2 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O$ entsprechend. In kaltem Wasser sind sie ganz unlöslich, kochendes zersetzt sie. Säuren scheiden weisses Kupfercyanür daraus ab. Werden dieselben aber mit einer Mischung gleicher Volumina nicht zu verdünnter Lösungen von Ammoniak und kohlensaurem Ammonium übergossen, so resultirt eine blaue Lösung, welche nach stundenlangem Kochen glänzende, blaue Blättchen von der Zusammensetzung $2\,Cu_2Cy_2, CuCy_2 + 4\,NH_3$ liefert (Hilkenkamp[1]). Eine von Monthier erhaltene Verbindung ist wahrscheinlich $2\,Cu_2Cy_2, CuCy_2 + 2\,NH_3 + H_2O$ zusammengesetzt (a. a. O.), Schiff und Becchi[2]) beschreiben eine Verbindung $CuCy_2, 2\,Cu_2Cy_2 + 6\,NH_3$.

Ammonium-Kupfercyanür. — Bei der Darstellung des grünen ammoniakalischen Kupfercyanürcyanids mittelst Blausäure und Kupferoxyd, das in Ammoniakflüssigkeit vertheilt ist (siehe oben), entsteht, wenn man fortfährt das Gas einzuleiten, indem sich die anfangs gebildeten grünen Krystalle wieder lösen, eine nach und nach blässere, endlich farblose Flüssigkeit, aus welcher sich Ammonium-Kupfercyanür, $2\,NH_4Cy, Cu_2Cy_2$, in Krystallen ausscheidet. Das Salz gleicht dem entsprechenden Kaliumsalze. Es verliert bei 140° C. Cyanammonium und hinterlässt in höherer Temperatur Kupfercyanür (Dufau a. a. O.). Lallemand[3]) beschreibt ein zufällig erhaltenes Salz, NH_4Cy, Cu_2Cy_2.

Kalium-Kupfercyanür. — Es sind mehrere Verbindungen von Cyankalium mit Kupfercyanür bekannt, die zuerst von Ittner[4]) beobachtet, später von Gmelin und Rammelsberg[5]) genauer untersucht worden sind. Zur Darstellung derselben löst man Kupfercyanür oder das Cyanürcyanid in Cyankaliumlösung oder fügt man zu einer Auflösung von essigsaurem Kupfer so lange Cyankalium, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Cyanid sich wieder gelöst hat. Bei Anwendung des Cyanürcyanids oder Cyanids erfolgt die Auflösung in Cyankalium unter Freiwerden von Cyan, indem eine Verbindung von Kupfercyanid und Cyankalium nicht existirt. Anstatt des Cyankaliums kann man natürlich auch wässerige Blausäure und Kalilauge anwenden, welche man dann in kleinen Antheilen abwechselnd zugibt.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Kalium-Kupfercyanür gibt beim Eindampfen und Erkalten theils farblose, prismatische, oft nadelförmig verlängerte, in glimmerähnlichen Blättchen auftretende, theils rhomboëderähnliche Krystalle, welche insgesammt dem monoklinen Systeme angehören und von denen jene gewöhnlich zuerst anschiessen (Rammelsberg[6]).

Die prismatischen Krystalle sind: $2\,KCy, Cu_2Cy_2$. — Sie werden im Wasser undurchsichtig, indem sie Zersetzung erleiden. Wendet man

[1]) Ann. Chem. Pharm. 97, 218. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 134, 33. — [3]) Compt. rend. 58, 750. — [4]) v. Ittner, Beitr. z. Gesch d. Blausäure. Freib. u. Constanz 1809. — [5]) Pogg. Ann. 42, 120 u. 73, 117. — [6]) Ebend. 106, 491.

kaltes Wasser an, so lässt dies weisses Kupfercyanür ungelöst. Die entstandene Lösung gibt beim Verdampfen wieder anfangs prismatisches Salz, später rhomboëdrisches, was anzeigt, dass jenes nur durch Vermitteluug von diesem gelöst wird. Daher erhält man auch das prismatische Salz am besten vollkommen rein, wenn man eine Auflösung des rhomboëdrischen mit Kupfercyanür digerirt (siehe unten). Beim Erhitzen schmilzt das prismatische Salz zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich metallisches Kupfer in äusserst fein zertheiltem Zustande ausscheidet, wodurch sie bläulich erscheint. Starke Säuren fällen aus der Lösung in Wasser Kupfercyanür, unter Entwickelung von Blausäure; Schwefelwasserstoff schlägt, selbst bei längerem Hindurchleiten, nur wenig Schwefelkupfer daraus nieder. Die Lösung wird von essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber und schwefelsaurem Eisenoxydul weiss gefällt; der letztere Niederschlag wird bald gelb und dann an der Oberfläche hellgrün; Kupfersalze schlagen hellgrünes Cyanürcyanid aus der Lösung nieder.

Das rhomboëderähnlich krystallisirte Salz, welches meistens in grösserer Menge anschiesst, ist nach der Formel $6\,KCy, Cu_2Cy_2$ zusammengesetzt. Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung nimmt viel von dem vorigen Salze auf, dem es in seinem Verhalten sehr gleicht. Mit Blei-, Zink- und Mangansalzen gibt die Lösung weisse Niederschläge, mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen gelben Niederschlag, der schnell grünlich wird, mit Eisenoxydsalzen einen Niederschlag von Eisenoxyd und Kupfercyanür unter Freiwerden von Blausäure, mit salpetersaurem Silber einen bläulich weissen, bald grau werdenden, mit Nickelsalzen einen bläulich grünen Niederschlag. Digerirt man eine concentrirte Lösung des Salzes mit Kupfercyanür, so wird viel von diesem aufgenommen und beim Erkalten schiesst das prismatische Salz an; dies ist der beste Weg zur Darstellung dieses Salzes im reinen Zustande (siehe oben).

Nach Rammelsberg gibt es auch ein Salz von der Formel $4\,KCy, 3\,Cu_2Cy_2$, und nach Schiff und Becchi[1]) ein solches von der Zusammensetzung $KCy, Cu_2Cy_2 + H_2O$ (monokline Krystalle).

Natrium-Kupfercyanür. — Die durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Natrium und Baryum-Kupfercyanür erhaltene Lösung liefert das Salz in nadelförmigen Krystallen.

Baryum-Kupfercyanür. — Wenn man kohlensaures Kupfer mit Blausäure und Barythydrat behandelt, so resultirt eine Lösung des Salzes, die von gleichzeitig gebildeter Purpursäure (?) tiefroth gefärbt ist. Beim Verdampfen der Lösung verschwindet die Färbung und es schiesst endlich das Salz farblos an. Nach Weselsky[2]) wird es am besten durch Behandeln eines Gemisches von schwefelsaurem Kupfer und kohlensaurem Baryum mit Cyanwasserstoffsäure erhalten und bildet grosse, farblose Krystalle von der Zusammensetzung $BaCy_2, Cu_2Cy_2 + H_2O$.

Kupfer-Eisencyanür, $2\,Cu_2Cy_2, FeCy_2$ (?). — Die Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure wird durch Blutlaugensalz weiss gefällt; der Niederschlag geht durch oxydirende Substanzen schnell in die folgende rothe Verbindung über.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 35. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 590.

Ferrocyan-Kupfer, Cu_2FeCy_6. — Die Verbindung kann vollkommen rein nur durch Eintröpfeln einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff in die Auflösung eines Kupferoxydsalzes dargestellt werden. Sie ist ein braunrother Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, 7 Mol. (Rammelsberg[1]), nach Wyrouboff[2]) 10 Mol. Wasser enthält und auch als Hattchett's Braun bezeichnet wird.

In den ebenfalls braunrothen Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in Lösungen von Kupferoxydsalzen hervorgebracht wird, gehen, selbst bei grossem Ueberschusse des Kupfersalzes, nicht unbeträchtliche Mengen von Kaliumsalz ein, so dass man bei der Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff stets eine kaliumhaltige Lösung erhält (Williamson[3]). Rammelsberg fand auf 9 Mol. Ferrocyankalium 1 Mol. des sogleich zu erwähnenden Ferrocyankaliumkupfers. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Niederschlag durch Wasserentziehung weiss; Kalilauge zersetzt denselben, es wird Kupferoxyd abgeschieden und die Flüssigkeit enthält Blutlaugensalz. Ammoniakflüssigkeit löst ihn etwas. Bekanntlich ist Blutlaugensalz ein höchst empfindliches und charakteristisches Reagens auf Kupferoxyd, indem auch die verdünntesten Lösungen desselben durch Blutlaugensalz roth gefärbt werden.

Wenn bei der Fällung von Kupferoxydsalzlösungen mit Blutlaugensalz das letztere im Ueberschusse vorhanden ist, wenn man also die Lösung des Kupfersalzes in die Lösung des Blutlaugensalzes tröpfelt, so stellt der entstehende rothe Niederschlag eine Verbindung von Ferrocyankalium mit Ferrocyankupfer dar (Rammelsberg a. a. O.). Von constanter Zusammensetzung und krystallisirt wird eine solche erhalten, wenn man den rothbraunen Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in Kupferoxydsalzlösungen hervorbringt, mit Cyankaliumlösung (Blausäure und Kali) übergiesst. Unter Entwickelung von Cyangas entsteht eine hellgelbe Lösung, welche, wenn kein überschüssiges Cyankalium vorhanden ist, zuerst einen tiefrothen Niederschlag und nach dessen Abfiltriren sowie nach längerem Stehen kleine, dunkelrothbraune, quadratische Prismen abscheidet. Leichter noch erhält man diese Verbindung, wenn man in ein Gemisch von Cyankalium und Blutlaugensalz Kupfervitriollösung tröpfelt, erwärmt und stehen lässt. Ihre Zusammensetzung ist $Cu_4FeCy_6 + K_4FeCy_6 + 3H_2O$ oder $2Cu_2K_2FeCy_6 + 3H_2O$. Kochendes Wasser entzieht den Krystallen Blutlaugensalz, kaltes verändert sie nicht, Säuren scheiden weisses Kupfer-Eisencyanür ab. Bei 100° C. werden sie wasserfrei und schwarz. Der oben erwähnte rothbraune Niederschlag, der sich bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung bei Anwendung einer geringeren Menge Cyankaliums ausscheidet, ist $Cu_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 + 2H_2O$ oder $CuK_2FeCy_6 + H_2O$ zusammengesetzt. Bei Anwendung von Cyannatrium und Cyanammonium erhält man dem vorigen entsprechend zusammengesetzte, aber wasserfreie Salze (Schulz[4]).

Ebenfalls braunrothe, dem Chromalaun ähnliche Krystalle beobachtete Bolley[5]) in einer mit Cyankalium und eisenhaltigem Kupfervitriol dargestellten Verkupferungsflüssigkeit nach längerem Stehen. Ihre Zusam-

---

[1]) Pogg. Ann. 74, 65. — [2]) Ann. chim. phys. [5] 8, 444. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 57, 245. — [4]) J. pr. Chem. 68, 257; auch Chem. Centralbl. f. 1856, 673. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 106, 228; auch Chem. Centralbl. f. 1858, 944.

mensetzung war $6\,KCy, 2\,Cu_2Cy_2, 2\,FeCy_2 + 8\,H_2O$ oder $Cu_2K_2FeCy_6 + KCy + 4\,H_2O$. Ein chocoladebraunes Pulver von der nämlichen Zusammensetzung erhielt Moldenhauer, als er Kupfercyanür mit Blutlaugensalz kochte und filtrirte. Beim Erkalten schied sich dasselbe aus. Wyrouboff beschreibt noch die Salze $Cu_2K_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 + 12\,H_2O$ (dunkelbraun) und $Cu_2K_3FeCy_6 + 6\,H_2O$ (?).

In der Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure entsteht durch rothes Blutlaugensalz ein im Aeussern dem Kupfer-Eisencyanür ähnlicher Niederschlag. Ob derselbe Kupfercyanür-Eisencyanid ist, sich also zu jenem verhält wie Turnbull's Berlinerblau zu dem gewöhnlichen Berlinerblau, ist nicht ermittelt. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass das Kupfercyanür durch das Eisencyanid in Kupfercyanid übergeführt wird.

In den Lösungen der Kupferoxydsalze wird durch rothes Blutlaugensalz ein schmutzig gelbbrauner Niederschlag von Ferricyankupfer, $Cu_3(FeCy_6)_2$, hervorgebracht.

Ferrocyankupfer-Ammoniak. — Die Verbindung, $2\,Cu_2FeCy_6 + 8\,NH_3 + H_2O$, wird, nach Bunsen[1]), erhalten beim Vermischen einer mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss versetzten Kupferoxydsalzlösung mit Blutlaugensalz. Die Flüssigkeit färbt sich allmälig olivengrün und lässt dann die Verbindung, besonders beim Erhitzen, wodurch ein etwaiger zu grosser Ueberschuss von Ammoniak verjagt wird, in braunen Krystallschuppen fallen. Verdünnte Säuren entziehen derselben das Ammoniak und hinterlassen Ferrocyankupfer. Beim Erhitzen färbt sie sich blau, dann purpurn, dann dunkler, unter Ausgabe von Cyanammonium und Reduction von Kupfer. Wasser und Weingeist lösen sie nicht, aber Ammoniakflüssigkeit nimmt sie auf.

Monthiers[2]) erhielt auf demselben Wege einen gelben, krystallinischen Niederschlag, für welchen er die Formel $Cu_2FeCy_6 + 4\,NH_3 + H_2O$ berechnet, welche sich von der Bunsen'schen nur durch ein Plus von $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O unterscheidet. — Das rothe Ferrocyankupfer absorbirt, nach Monthiers, unter Erwärmung und Abgabe von Wasser, 8 Mol. Ammoniak und wird schön grün. Auch die vorige Verbindung verwandelt sich im Ammoniakgase in diese. An der Luft entweicht das Ammoniak und es bleibt die gelbe Verbindung zurück. Frisch gefälltes Ferrocyankupfer wird bei der Digestion mit Ammoniakflüssigkeit grün und krystallinisch, auf Zusatz von Wasser kehrt aber die rothe Farbe zurück (Vauquelin, Gmelin's Handbuch, a. a. O.).

Kupferrhodanür, Kupfersulfocyanür: $Cu_2(SCN)_2$. — Das Kupferrhodanür ist ein weisses, körniges, unlösliches Pulver. Kupferoxydulhydrat, mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure übergossen, verwandelt sich in Kupferrhodanür, und aus einer Kupferoxydulsalzlösung schlägt Rhondankalium die Verbindung nieder.

Zur Darstellung des Rhodanürs fällt man am besten eine gemischte Auflösung von 2 Thln. Kupfervitriol und 3 Thln. Eisenvitriol oder eine mit schwefliger Säure versetzte Auflösung von Kupfervitriol durch Rhodankalium. Bei Benutzung des Eisenvitriols muss der Niederschlag zuerst

---

[1]) Pogg. Ann. 34, 134. — [2]) Nouv. Journ. de Pharm. 11, 249; vergl. Gmelin, Handb. 4, 407.

mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgesüsst werden, um ihn vollkommen weiss zu erhalten.

Da das Kupferrhodanid eine sehr unbeständige Verbindung ist, nämlich bei Vorhandensein von Wasser bald in Rhodanür etc. zerfällt (s. u.), sich also wie das Cyanid verhält, so kann man auch durch Vermischen einer verdünnten Kupferoxydsalzlösung mit Rhodankaliumlösung oder durch Uebergiessen von Kupferoxydhydrat mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure das Rhodanür erhalten (Claus[1]); Meitzendorff[2]).

Das Kupferrhodanür hält etwas Wasser sehr hartnäckig zurück; durch Erhitzen in einer offenen Schale, bis es anfängt sich zu bräunen, kann es, nach Liebig, vollständig entwässert werden. Wie schon gesagt und, wie die Darstellung zeigt, ist es unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Concentrirte Säuren zersetzen es. Von Ammoniakflüssigkeit wird es farblos aufgenommen; Säuren fällen es aus der Lösung unverändert. Kali scheidet aus demselben Kupferoxydulhydrat ab. Frisch gefällt, in Wasser suspendirt, wird es durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem Schwefelkupfer und Rhodanwasserstoffsäure entstehen (Jamieson[3]). Bei der trockenen Destillation gibt es Schwefelkohlenstoff und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelkupfer und Mellon oder, in höherer Temperatur, Mellonkupfer, indem der Schwefel durch das Mellon deplacirt wird. Hierauf beruht die Verwendung desselben zur Darstellung von Mellonkalium (Liebig[4]).

Kupferrhodanid, Kupfersulfocyanid: $Cu(SCN)_2$. — Das Kupferrhodanid ist ein sammetschwarzes Pulver. Man erhält es durch Uebergiessen von Kupferoxydhydrat mit concentrirter Rhodanwasserstoffsäure oder durch Vermischen concentrirter Lösungen von Kupferoxydsalzen und Rhodankalium. Die Anwendung concentrirter Flüssigkeiten ist durch die, schon beim Kupferrhodanür erwähnte Zersetzbarkeit des Rhodanids in verdünnten Flüssigkeiten geboten. Aus verdünnten Flüssigkeiten erhält man es grau durch Einmengung von Rhodanür. Wegen dieser Zersetzbarkeit durch Wasser kann man es auch nicht mit Wasser aussüssen, sondern darf man es nur zwischen Fliesspapier auspressen. — Nach Hull[5]) wird es am besten dadurch dargestellt, dass man zu einer mässig concentrirten, durch Kochen luftfrei gemachten und wieder erkalteten Lösung von Rhodankalium Schwefelsäure in geringem Ueberschusse und gleich darauf eine gesättigte, luftfreie Lösung von schwefelsaurem Kupfer gibt. Es scheidet sich als schwarzer krystallinischer Niederschlag ab, der rasch gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Das Kupferrhodanid verhält sich beim Erhitzen im Allgemeinen wie das Rhodanür. Es gibt Cyan, Schwefelkohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelkupfer und Mellon. Selbst in getrocknetem Zustande wird es unter Wasser allmälig in weisses Rhodanür verwandelt, indem gleichzeitig eine grünliche Lösung entsteht, welche Rhodanwasserstoffsäure, Blausäure und Schwefelsäure enthält. Auch Weingeist bewirkt diese Zersetzung. Von den Säuren wird es ebenfalls erst in weisses Rhodanür verwandelt, welches sich dann löst. Ammoniakflüssig-

---

[1]) J. Chem. 15, 401. — [2]) Pogg. Ann. 56, 63. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 58, 264. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 58, 344. — [5]) Ebendas. 81, 93.

keit nimmt es mit blauer Farbe auf. Lässt man diese Lösung unter bisweiligem Zusetzen von Ammoniakflüssigkeit über Schwefelsäure verdampfen oder gibt man Weingeist zu derselben, so resultirt ein Kupferrhodanid-Ammoniak nach der Formel $Cu(SCN)_2, 2NH_3$ zusammengesetzt (Claus und Meitzendorff, a. a. O.).

Kupferrhodanürrhodanid, $Cu_2(SCN)_2, Cu(SCN)_2$ — Diese Verbindung entsteht, wenn man Kupferrhodanid in einer erwärmten, alkoholischen Rhodankaliumlösung auflöst und die Lösung in gelinder Wärme verdampft. Sie scheidet sich als gelbes Pulver aus, und selbst der ungelöst gebliebene Theil des Rhodanids wird in dieselbe verwandelt.

Das Rhodanürrhodanid ist unveränderlich in Wasser, unlöslich in Rhodankalium. Von Kalilauge wird es zersetzt. Salzsäure zersetzt es nicht, aber concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein (Hull).

Selencyankupfer. — Beim Zusammenbringen der Lösungen von Selencyankalium und schwefelsaurem Kupfer entsteht ein bräunlicher Niederschlag (Crookes[1]).

Kupfermellonür wird beim Vermischen von Kupferchlorürlösung mit Mellonkaliumlösung als hochgelber Niederschlag erhalten; Kupfermellonid auf ähnliche Weise als grüner Niederschlag. Der letztere enthält 5 Mol. Wasser, von denen 4 bei 120° C. weggehen; der Rückstand ist dann schwarz (Liebig).

Kupfernitroprussid. — Werden die Lösungen eines Nitroprussids und eines Kupfersalzes vermischt, so entsteht ein blassgrüner, im feuchten Zustande am Lichte schieferfarben werdender Niederschlag von Kupfernitroprussid, der unlöslich ist in Wasser und Weingeist, und der mit Kali Kaliumnitroprussid gibt.

Kieselsaures Kupfer. — Eine Auflösung von kieselsaurem Kalium, z. B. von Wasserglas, erzeugt in Kupfervitriollösung einen grünlich blauen Niederschlag, der merkwürdigerweise unverändert in Kali mit dunkelblauer Farbe löslich ist und beim Erhitzen die Farbe nicht ändert. Das seltene Mineral Dioptas oder Kupfersmaragd ist wasserhaltiges, kieselsaures Kupfer von der Formel $CuSiO_3 + H_2O$, und bildet durchsichtige, smaragdgrüne, glasglänzende Krystalle, welche rhombische Tetartoëdrie zeigen und das specifische Gewicht 3·28 bis 3·38 besitzen. Der Kieselmalachit oder Chrysokoll enthält die doppelte Menge Wasser ($CuSiO_3 + 2H_2O$) und bildet blaugrüne, nierenförmige oder traubige Massen vom specifischen Gewichte 2 bis 3·34.

Kieselfluorkupfer, $CuSiFl_6 + 6H_2O$, krystallisirt aus der Lösung von Kupferoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure beim freiwilligen Verdunsten (Stolba[2]) oder Abkühlen (Marignac[3]) und kann auch durch Einwirkung von Kieselfluorbaryum auf Kupfervitriol erhalten werden. Es bildet blaue, durchsichtige Rhomboëder und sechsseitige Säulen vom specifischen Gewichte 2·1576 bei 19° (Stolba), 2·207 (Topsoë), die an trockner Luft verwittern unter Abgabe von 2 Mol. H_2O, an feuchter Luft

[1]) Ann. Chem. Pharm. 78, 177. — [2]) J. pr. Chem. 102, 7. — [3]) Ann. min. [5] 15, 263.

zerfliessen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt bei 50° das Salz $CuSiFl_6 + 4H_2O$ in monoklinen Krystallen. Das Fluorür, Cu_2SiFl_6, ist kupferroth und verhält sich dem Kupferfluorür ähnlich. Auch die Verbindungen $CuTiFl_6 + 4H_2O$, $CuTaFl_7 + 4H_2O$, $CuNbOFl_5 + 4H_2O$ sind dargestellt worden.

Chromsaures Kupfer. — Der chocoladenbraune Niederschlag, welcher beim Vermischen kochender Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und neutralem chromsaurem Kalium entsteht, ist, wenn er mit Wasser gekocht worden, bis sich dies nicht mehr färbt, basisch chromsaures Kupfer, $3CuO, CrO_3 + 2H_2O$. — Behandelt man Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure, giesst man die braune Lösung von dem gleichzeitig entstandenen basisch-chromsauren Kupfer ab und lässt man dieselbe, über Schwefelsäure gestellt, verdampfen, so scheiden sich zuerst, wenn die Chromsäure schwefelsäurehaltig war, grüne Krystalle von schwefelsaurem Kupfer aus, worin etwas Schwefelsäure durch Chromsäure vertreten ist (Kopp[1]), später braunschwarze Krystalle, welche durch Umkrystallisiren von gleichzeitig abgelagertem, basisch-chromsaurem Kupfer gereinigt werden können. Die braunen Krystalle sind dichromsaures Kupfer, entsprechend der Formel $CuCr_2O_7 + 2H_2O$. Sie zerfliessen an der Luft und zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösung in basisches Salz und freie Säure (Droege[2]).

Rührt man das oben erwähnte basisch chromsaure Kupfer feucht mit Wasser an und leitet man Ammoniakgas durch die Flüssigkeit, so resultirt eine grüne Lösung, aus welcher bei Erkältung unter 0° C. dunkelgrüne Prismen von chromsaurem Kupfer-Ammoniak, $3CuO, 2CrO_3, 10NH_3 + 2H_2O$, anschiessen, die an der Luft Ammoniak entlassen und durch Wasser zerlegt werden. Aus der, durch Erkältung möglichst von dem Salze befreiten Flüssigkeit schiessen prächtig blaue, zerfliessliche Nadeln an, wenn man dieselbe in einer Atmosphäre von Ammoniakgas bei Gegenwart von Kalk freiwillig verdampfen lässt; sie sind wasserhaltiges Kupferoxyd-Ammoniak, $CuO, 4NH_3 + 4H_2O$ (Malaguti und Sarzeau). Auch wenn man das folgende Kaliumdoppelsalz in heissem kohlensaurem oder reinem Ammoniak löst, scheiden sich beim Erkalten nach Kopp Krystalle des chromsauren Kupfer-Ammoniaks als stark glänzende, grüne, ins Goldgelbe spielende Prismen ab.

Chromsaures Kupfer-Kalium, $K_2O, 3CuO, 3CrO_3 + 2H_2O$. — Dies Salz entsteht beim Behandeln von frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit wässerigem dichromsaurem Kalium, oder wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit einem Ueberschusse von dichromsaurem Kalium versetzt und allmälig Kalilauge hinzufügt, und bildet ein hellbraunes, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver (A. Kopp[3]).

Molybdänsaures Kupfer. — Das neutrale Salz ist nicht bekannt. Ein basisches Salz entsteht als grünes, amorphes Pulver, wenn man eine siedend heisse Kupfervitriollösung mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammonium, $(NH_4)_4Mo_5O_{17} + 3H_2O$, versetzt, und hat die Zusammensetzung $4CuO, 3MoO_3 + 5H_2O$, ein saures Salz, $CuO, 3MoO_3 + 9H_2O$,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **57**, 386. — [2]) Daselbst **101**, 39. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **70**, 52.

bildet sich, wenn man 1 Mol. kohlensaures Kupfer mit 4 Mol. Molybdänsäure und Wasser kocht und das Filtrat freiwillig verdunsten lässt, in feinen, hellblauen, seideglänzenden Nadeln. Lässt man eine Lösung dieses Salzes tropfenweise auf einer Glasplatte verdunsten, so entsteht das Salz $2\,CuO, 6\,MoO_3 + 13\,H_2O$ als amorphes Gummi (Ullik[1]).

Ein molybdänsaures Kupfer-Ammonium scheidet sich aus der Mutterlauge bei der Darstellung des oben beschriebenen basischen Salzes in mikroskopischen, rhombischen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung $(NH_4)_2O, CuO, 5\,MoO_3, 9\,H_2O$ besitzen (Struve).

Wolframsaures Kupferoxyduloxyd, $2\,CuWO_4 + Cu_2WO_4$, entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer mit 1 Mol. neutralem wolframsaurem Natrium und bleibt beim Ausziehen der braunrothen Schmelze mit Wasser als hellbraunrothes Pulver zurück, das durch Salpetersäure leicht unter Entwickelung von Stickoxyd oxydirt wird (Zettnow[2]).

Wolframsaures Kupfer. — Das neutrale Salz, $CuWO_4 + 2\,H_2O$, entsteht auf Zusatz von neutralem wolframsaurem Kalium zu einer Kupfersalzlösung als hellgrünes Pulver, welches beim Erhitzen sein Wasser verliert und gelbbraun wird. Es schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt krystallinisch. In den Höhlungen der erstarrten Masse zeigen sich unter dem Mikroskope dunkelweingelbe, sechsseitige Säulen (Anthon[3]). Bei Anwendung von diwolframsaurem Alkali erhält man nach Anthon einen ebenfalls hellgrünen Niederschlag von der Zusammensetzung $CuW_2O_7 + 4\,H_2O$. In Ammoniak löst sich das wolframsaure Kupfer zu einer blauen, stark ätzenden Flüssigkeit, die beim Verdunsten das Salz $CuWO_4, 2\,NH_3 + H_2O$ in krystallinischen Rinden oder auf Zusatz von Weingeist als amorphes Pulver absetzt (Schiff[4]). Mit wolframsaurem Calcium bildet das Kupfersalz den Cuproscheelit, $CuWO_4, 2\,CaWO_4$, der eine stark glasglänzende, oliven- bis lauchgrüne, körnig-krystallinische Masse ist.

Das metawolframsaure Kupfer, $CuW_4O_{13} + 11\,H_2O$, wird durch Wechselzersetzung zwischen metawolframsaurem Baryum und Kupfervitriol erhalten und bildet monokline Blätter und Tafeln (Scheibler[5]).

Uransaures Kupfer, CuU_2O_7, entsteht nach Debray[6]) durch Schmelzen des phosphorsauren Uran-Kupferoxyds mit kohlensaurem Natrium und bleibt beim Ausziehen mit Wasser als aventurinähnliche, krystallinische Masse zurück. Verbindungen von uransaurem Kupfer mit Urano- und Uranylsalzen finden sich in der Natur. So der Johannit oder Uranvitriol, $CuO, UO_2, 2\,UO_3, 3\,SO_3 + 4\,H_2O$, in glasglänzenden, smaragdgrünen Krystallen des monoklinen Systems von 3·19 specifischem Gewicht, der kupferhaltige Zippeit, $CuO, 3\,UO_3, 3\,SO_3 + 12\,H_2O$, der Uranochalcit, $UO_2, 2\,UO_3, 2\,CuO, 4\,CaO$, in gras- bis apfelgrünen Krusten, der Voglit, $UO_2, 3\,CuO, 2\,CaO, 5\,CO_2 + 14\,H_2O$, in kleinen, perlglänzenden, rhombischen Krystallen, und der Chalkolith oder Torbernit, $CuO, 2\,UO_3, P_2O_5 + 8\,H_2O$ oder $(UO_2)_2Cu(PO_4)_2 + 8\,H_2O$, welcher schon 2. Abth., S. 1191 besprochen ist. Die letztere Verbindung entsteht in blassgrünen Blättchen,

[1]) Wien. Akad. Ber. 55, 2. — [2]) Pogg. Ann. 130, 255. — [3]) J. pr. Chem. 9, 346. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 123, 39. — [5]) J. pr. Chem. 83, 317. — [6]) Ann. chim. phys. [3] 61, 451.

wenn man wässeriges salpetersaures Uranyl mit einer Lösung von kohlensaurem Kupfer in Phosphorsäure vermischt und allmälig auf 50 bis 60° erwärmt (Debray).

Vanadinsaures Kupfer entsteht nach Berzelius auf Zusatz von Weingeist zu einem Gemische eines Kupfersalzes mit einfach vanadinsaurem Alkali als gelbe, in Wasser lösliche Masse. In der Natur findet es sich wasserhaltig in kleinen, sechsseitigen, olivengrünen bis citronengelben Tafeln von 3·55 specifischem Gewicht als Volborthit (Hess[1]). Ein saures Salz wird wie das vorhergehende unter Anwendung von zweifach vanadinsaurem Kalium erhalten.

Kupfer und Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt, von denen die eine, das Kupfersulfür oder Halb-Schwefelkupfer, dem Kupferoxydul, die andere, das Kupfersulfid oder Einfach-Schwefelkupfer, dem Kupferoxyd entspricht.

Halb-Schwefelkupfer.

Kupfersulfür, Cuprosulfid.

Formel: Cu_2S. — Moleculargewicht = 159. — In 100: Cu = 79·87, Cu = 20·13.

Dies, dem Kupferoxydul proportionale Schwefelkupfer, ist die beständigste Verbindung des Kupfers mit Schwefel und ist eine starke Sulfobase. Es findet sich in der Natur in rhombischen, tafelförmigen Krystallen von bleigrauem Glanze und dem specifischen Gewichte 5·9775 (Karsten), und wird von den Mineralogen Kupferglanz genannt. In Verbindung mit Schwefeleisen bildet es das Buntkupfererz, $3\,Cu_2S, Fe_2S_3$, und den Kupferkies, Cu_2S, Fe_2S_3 (siehe Kupfererze). Es ist auch in den Fahlerzen enthalten und in diesen theilweise durch Schwefelsilber vertreten (siehe unten).

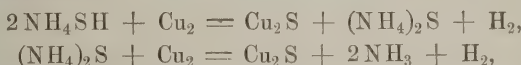
Reibt man 4 Thle. fein zertheiltes Kupfer und 1 Thl. Schwefel zusammen, so erfolgt die chemische Vereinigung zu Halbschwefelkupfer, je nach dem Grade der Zertheilung, schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei etwas erhöhter Temperatur, unter beträchtlicher Erhitzung, die sich bis zum Erglühen steigern kann (Winkelblech[2]). Sehr dünnes Kupferblech oder eine Spirale aus dünnem Kupferdrahte verbrennen mit rothem Lichte zu Halbschwefelkupfer, wenn sie erhitzt in einen Kolben gebracht werden, worin man Schwefel so stark erhitzt, dass er ganz mit braun-

---

[1]) J. pr. Chem. **14**, 52. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **21**, 34.

rothem Schwefeldampfe erfüllt ist. Das Halb-Schwefelkupfer schmilzt dabei. Erhitzt man 8 Thle. Kupferfeilspäne mit 3 Thln. Schwefel, so bildet sich ebenfalls leicht und unter lebhaftem Erglühen das Halb-Schwefelkupfer. Auch durch wiederholtes Zusammenpressen von Kupfer und Schwefelpulver lässt sich Schwefelkupfer erhalten (Spring[1]).

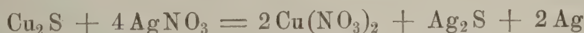
Bei der Darstellung desselben im Grossen, behufs der Benutzung zur Fabrikation von Kupfervitriol (siehe schwefelsaures Kupfer) erhitzt man Abfälle von Kupferblech in einem besonderen Ofen zum starken Glühen, wirft dann Schwefel in den Ofen und verschliesst ihn, worauf dann die Bildung des Sulfids erfolgt. Das Halb-Schwefelkupfer tritt, so dargestellt, häufig in Krystallen des regulären Systems auf, welche also verschieden sind von den Krystallen des natürlichen Halb-Schwefelkupfers, des Kupferglanzes. Bisweilen finden sich solche Krystalle auch in Kupferöfen, und G. Rose erhielt sie durch Schmelzen des natürlichen Halb-Schwefelkupfers und langsames Erstarrenlassen. Auch auf nassem Wege lässt sich das Halb-Schwefelkupfer erhalten. Es bildet sich durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf Einfach-Schwefelammonium unter lebhafter Wasserstoffentwickelung in rhombischen Krystallnadeln von grauer Farbe und starkem Metallglanz:



$$2\,NH_4SH + Cu_2 = Cu_2S + (NH_4)_2S + H_2,$$
$$(NH_4)_2S + Cu_2 = Cu_2S + 2\,NH_3 + H_2,$$

oder durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Kupferoxyd [K. Heumann[2]), E. Priwoznik[3])].

Das Halb-Schwefelkupfer ist schwarzgrau, sehr weich und schmilzt weit leichter als Kupfer. Es entlässt in hoher Temperatur den Schwefel nicht, auch nicht, wenn man es unter Wasserstoffgas erhitzt. Beim Rösten an der Luft verwandelt es sich in schwefelsaures Kupfer und Kupferoxyd. Kalte Salpetersäure nimmt daraus die Hälfte Kupfer auf und lässt Einfach-Schwefelkupfer zurück. Mit Kupferoxyd geglüht gibt es schweflige Säure und Kupfer oder Kupferoxydul. Mit salpetersaurem Silber setzt es sich nach K. Heumann[4]) und R. Schneider[5]) entsprechend der Gleichung:



$$Cu_2S + 4\,AgNO_3 = 2\,Cu(NO_3)_2 + Ag_2S + 2\,Ag$$

um.

Das Halb-Schwefelkupfer kann in einigen Mineralien durch Schwefelsilber, Ag_2S, vertreten werden, was Isomorphie beider Sulfide anzeigt. An den natürlich vorkommenden Sulfiden gibt sich die Isomorphie nicht kund, der Kupferglanz krystallisirt, wie oben gesagt, rhombisch, während der Silberglanz, das Schwefelsilber, in Formen des regulären Systems auftritt. Aber das künstlich dargestellte Halb-Schwefelkupfer tritt, wie angeführt, ebenfalls in Krystallen des regulären Systems auf, und das geschmolzene natürliche Halb-Schwefelkupfer nimmt beim Erstarren diese Form an. Die Isomorphie der beiden Verbindungen ist also durch Dimorphie verdeckt.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1883, 999. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 748. — [3]) Daselbst 1291. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 751; 1875, 534. — [5]) Pogg. Ann. **152**, 471; **154**, 295.

Durch Schmelzen von 36 Kupfer, 10·5 Eisen (durch Wasserstoff reducirt) mit überschüssigem Schwefel unter einer Kochsalzdecke erhielt Wöhler [1]) Buntkupfererz.

Einfach-Schwefelkupfer.

Kupfersulfid, Cuprisulfid.

Formel: CuS. — Moleculargewicht = 95·5. — In 100: Cu = 66·5, S = 33·5.

Das Einfach-Schwefelkupfer findet sich, jedoch nur selten, in der Natur als schwarzblaue, zerreibliche Masse vom specifischen Gewichte 4·59 bis 4·64, zuweilen auch (hexagonal) krystallisirt (Kupferindig oder Covellit). Man erhält es durch Fällen der Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlages [2]), welcher nach dem Trocknen grünlich schwarz, nach Spring in ganz reinem Zustande rein dunkelgrün erscheint und sich während des Trocknens äusserst leicht theilweise oxydirt. Obgleich das Kupfersulfid unter gewöhnlichen Bedingungen in Wasser nicht löslich ist, wird es doch darin löslich, wenn alle bei der Ausfällung gebildeten Salze entfernt werden. So löst sich das aus einer verdünnten ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat durch Schwefelwasserstoff gefällte Sulfid beim Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser durch Decantiren während einiger Wochen mit schwarzer, in dünnen Schichten brauner Farbe. Die Lösung verträgt das Sieden, ohne Zersetzung zu erleiden, wird aber auch durch geringe Mengen von Salzlösungen rasch gefällt [Spring [3]), Wright [4])]. In Schwefelammonium ist es sehr wenig, in Schwefelnatrium gar nicht löslich.

Dem Kupferindig in der Farbe gleichend erhält man das Sulfid auf folgende Weise [5]). Man fällt aus einer siedenden Auflösung von Kupfervitriol, durch Zink, metallisches Kupfer in fein zertheiltem Zustande, wäscht dasselbe gut aus, trocknet es, mengt $2^1/_2$ Thle. davon mit $1^1/_2$ Thln. Schwefelblumen und erwärmt das Gemenge über der Gas- oder Spirituslampe so, dass der überschüssige Schwefel nicht abbrennt, sondern sublimirt. Hat das Gemenge eine sandig trockene Beschaffenheit angenommen, so ist das Präparat fertig. Es hat nach dem Erkalten eine tief dunkelblaue Farbe. Sollte es die gewünschte Farbe noch nicht besitzen, so wird das Erwärmen unter Schwefelzusatz wiederholt. Der Ueberschuss an Schwefel kann durch Kochen mit Kalilauge beseitigt werden. Unter dem Polirstahle nimmt dies Sulfid ein schön glänzendes, stahlblaues Ansehen an. Mit Oel und Firniss abgerieben gibt es ein schönes Veilchenblau.

Schmilzt man Kupfer mit Kaliumpolysulfid (Schwefelleber) und behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt Kupfersulfid in kleinen, glänzenden, bläulichen Krystallen zurück.

Das Einfach-Schwefelkupfer ist nicht sehr beständig. Es gibt beim Erhitzen Schwefel ab und hinterlässt das Halbschwefelkupfer. Es ist,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 94, 245. — [2]) Nach J. Thomsen ist derselbe ein Gemenge eines schwefelärmeren Sulfürs, wahrscheinlich Cu_4S_3, mit Schwefel (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2043). — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1883, 1142. — [4]) Chem. Soc. J. 43, 163. — [5]) Elsner, Mittheilungen f. 1846 bis 1848, 57.

wie dies, eine Sulfobase. Berzelius hält die, mehr oder weniger hellbraunen Niederschläge, welche durch die höheren Schwefelungsstufen von Kalium oder Natrium in den Lösungen der Kupferoxydsalze hervorgebracht werden, für entsprechende Kupfersulfide. Eine Verbindung eines Kupfertrisulfids mit Schwefelammonium, $2\,CuS_3, (NH_4)_2S$ oder $Cu_2(NH_4)_2S_7$, ist zuerst von Peltzer[1]) dargestellt und später von Gescher[2]), Bloxam[3]), Vohl[4]) weiter untersucht. Sie wird durch Erkalten einer heiss bereiteten Lösung von Kupfersulfid in mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium, durch Eingiessen einer bei Luftabschluss bereiteten chloridfreien Lösung von Kupferchlorür in Chlorammonium in ziemlich concentrirtes Mehrfach-Schwefelammonium, das mit einer Schicht gereinigtem Petroleum bedeckt ist, bis zum bleibenden Niederschlage erhalten, entsteht auch bei der Einwirkung von Kupfer auf Mehrfach-Schwefelammonium und bildet zinnoberrothe, concentrisch vereinigte Nadeln, die sich beim Erhitzen durch Wasser, Alkali, Säuren leicht zersetzen. Auch das entsprechende Kaliumsalz ist dargestellt worden (Priwoznik[5]).

Kupferoxysulfid. — Einfach-Schwefelkupfer und Kupferoxyd verbinden sich in mehreren Verhältnissen zu Oxysulfid. Wird in eine ammoniakalische, auf 75° bis 80° C. erhitzte Kupfersalzlösung eine Lösung von Schwefelnatrium getröpfelt, bis die blaue Farbe der Lösung eben verschwindet, so ist der entstandene Niederschlag: $5\,CuS, CuO$ (Pelouze[6]). In höherer Temperatur gefällt, ist der Niederschlag reicher an Kupferoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, ist er reines Sulfid.

Wenn man metallisches Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wie es für die Bereitung der schwefligen Säure geschieht, so scheidet sich zuerst hellbraunes Halbschwefelkupfer, Cu_2S, aus. Dies verwandelt sich bald in die schwarze Verbindung $2\,Cu_2S, CuO$, hierauf entsteht $2\,CuS, CuO$ und schliesslich wird CuS, CuO gebildet (Maumené[7]).

Kupfer und Selen.

Die Verbindungen des Kupfers mit Selen entsprechen den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und gleichen diesen im Allgemeinen. Halb-Selenkupfer, Cu_2Se, entsteht beim Erhitzen von Kupferfeilspänen mit Selen. Die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung. Es ist schwarz bis stahlgrau und findet sich natürlich als Berzelianit als metallglänzende, silberweisse Masse von 6·71 specifischem Gewichte. Kupferseleniet (Einfach-Selenkupfer), $CuSe$, wird durch Fällen der Kupferoxydsalzlösungen mit Selenwasserstoffgas als schwarzer Niederschlag erhalten, der beim Trocknen stahlgrau wird (Berzelius), oder als grünlich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 184. — [2]) Daselbst **141**, 350; **143**, 175. — [3]) Chem. Soc. J. [2] **3**, 94. — [4]) J. pr. Chem. **102**, 32. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1291. — [6]) Ann. chim. phys. [3] **17**, 393; J. pr. Chem. **37**, 449; **38**, 407. — [7]) Ann. chim. phys. [3] **18**, 311; J. pr. Chem. **40**, 104.

schwarze geschmolzene Massen vom specifischen Gewichte 6·665, wenn man Selendampf über glühendes Kupferblech leitet (Little[1]). Beim Erhitzen verliert es die Hälfte des Selengehaltes.

Kupfer und Stickstoff.

Die Veränderungen im Aeussern, welche metallisches Kupfer beim Erhitzen im Ammoniakgas erleidet, waren Veranlassung, dabei die Bildung von Stickstoffkupfer anzunehmen. Untersuchungen von Schrötter[2]) haben indess gezeigt, dass auf diesem Wege keine Verbindung des Stickstoffs mit Kupfer entsteht, dass aber Stickstoffkupfer erhalten werden kann durch Erhitzen von Kupferoxyd in Ammoniakgas. Sehr fein zertheiltes, durch Kalilauge heiss gefälltes Kupferoxyd wird in einer Glasröhre in einem Leinölbade bis auf 250° erhitzt und alsdann trocknes Ammoniakgas über dasselbe geleitet. Das Kupferoxyd wird dadurch grünlich schwarz, indem Stickstoffkupfer entsteht, aber die vollständige Umwandlung erfordert ein sehr anhaltendes Behandeln mit Ammoniakgas und ein öfteres Zerreiben des Inhalts der Röhre.

Das Stickstoffkupfer verpufft, jedoch nur gelinde, mit rothem Lichte beim Erhitzen in einer Glasröhre, wobei Stickstoff entweicht, gemengt mit Stickoxyd, wenn demselben Kupferoxyd beigemengt war. Im Chlorgase verwandelt es sich in Kupferchlorid unter Freiwerden von Stickstoff; mit Salzsäure gibt es Chlorkupfer und Salmiak; Schwefelsäure zerlegt es in Metall und Stickgas; Salpetersäure oxydirt es heftig.

Die Analyse ergab die Formel Cu_3N (in 100: Cu = 93·07, N = 6·93), so dass also nur die Hälfte des Stickstoffs, welches aus dem Ammoniak frei wird, sich mit dem Kupfer verbindet:



$$3\,CuO + 2\,NH_3 = Cu_3N + 3\,H_2O + N.$$

Nach Gmelin verläuft die Einwirkung von Salzsäure nach der Gleichung



$$2\,Cu_3N + 8\,HCl = 3\,Cu_2Cl_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Kupfer und Phosphor, Arsen, Antimon.

Wird Phosphor auf glühende Kupferfeilspäne oder auf schmelzendes Kupfer geworfen, oder schmilzt man Kupfer mit Phosphorsäure oder mit Phosphorsäuresalzen und Kohle, so nimmt das Kupfer wechselnde Mengen von Phosphor auf. Bei geringem Gehalte an Phosphor ist das phosphorhaltige Kupfer noch roth, bei grösserem ist es aber stahlgrau. Es ist leichtflüssiger als reines Kupfer und so hart, dass es zu schneidenden

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 211. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 131 u. 136.

Werkzeugen gebraucht werden kann. Phosphorkupfer wird zur Darstellung von dichtem und zähem Kupfer und von Phosphorbronze benutzt (S. 919 u. 948).

Kupfer, auf welches im schmelzenden Zustande Phosphor geworfen war, und welches man dann mit einem Eisenstabe umgerührt hatte, enthielt, nach Perry [1]), 0·93 bis 2·4 Proc. Phosphor und 2 bis 2·4 Proc. Eisen. Schwache Salpetersäure löste aus dem phosphorreichen Metalle das Kupfer und liess Phosphoreisen ($Fe_5 P_4$) als schwarzes Pulver zurück. Das Metall zeigte sich sehr widerstandsfähig gegen Seewasser und ist deshalb zum Schiffsbeschlage besser geeignet als reines Kupfer.

Hvoslef [2]) erhielt durch Erhitzen von Kupferblech in Phosphordampf unter lebhafter Feuererscheinung ein graues, gesintertes Phosphorkupfer, der Formel $Cu_4 P_2$ entsprechend. Dasselbe gab, unter einer Decke von Borax geschmolzen, ein silberweisses, sehr sprödes Phosphorkupfer von 6·6 specifischem Gewicht, nach der Formel $Cu_6 P_2$ zusammengesetzt.

Wird das einfach saure phosphorsaure Kupfer, $CuHPO_4$, in einem Strome Wasserstoffgas heftig geglüht, so verwandelt es sich in grauschwarzes, krystallinisches Einfach-Phosphorkupfer, $Cu_2 P_2$ (H. Rose [3]).

Leitet man Phosphorwasserstoffgas in Kupfervitriol-Lösung, so scheidet sich sehr langsam ein schwarzer Niederschlag von Cupriphosphid, $Cu_3 P_2$, ab, der beim gelinden Erwärmen im Vacuum kupferroth wird, sich in feuchter Luft leicht oxydirt und der, vor dem Erhitzen, mit concentrirter Salzsäure Phosphorwasserstoffgas gibt (H. Rose [4]), Buff [5]). Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kupferchlorid, Kupferoxyd oder Einfach-Schwefelkupfer in Phosphorwasserstoffgas: $3\,CuCl_2 + 2\,PH_3 = Cu_3 P_2 + 6\,HCl$. Sie ist, so erhalten, ein schwarzes Pulver, das in höherer Temperatur grauschwarz, metallglänzend wird.

Kocht man, nach Casoria [6]) Phosphor mit Wasser in einem Kolben und leitet man die Dämpfe, welche Phosphordampf enthalten, in eine Auflösung von Kupferchlorid oder von essigsaurem Kupfer, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von $Cu_4 P_2$. Derselbe schmilzt bei Ausschluss der Luft so leicht wie Schwefelantimon zu rothgelben, metallglänzenden Kugeln. Aus einer Lösung von Kupfervitriol resultirt auf angegebene Weise nur metallisches Kupfer.

Behandelt man Kupferchlorür, Kupferoxydul und Halb-Schwefelkupfer in einem Strome Phosphorwasserstoffgas, so bildet sich Cuprophosphid, $Cu_6 P_2$, das im Aeusseren der Verbindung $Cu_3 P_2$ gleicht (H. Rose [7]). Dieselbe Verbindung entsteht durch Zersetzung der 2. Abth., S. 1305, erwähnten Verbindung $Cu_2 Cl_2, 2\,PH_3$ durch die Wärme (Riban).

Arsen macht das Kupfer weiss und sehr spröde; schon ein Gehalt von 0·15 Proc. macht es kaltbrüchig und sehr rothbrüchig. In der Natur finden sich verschiedene Mineralien, welche aus Arsen und Kupfer bestehen, so der Whitneyit, $Cu_{18} As_2$, der Algodonit, $Cu_{12} As_2$, der Domeykit, $Cu_6 As_2$. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $Cu_3 As_2$ wird als schwarzes Pulver durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf trocknes Kupferchlorid oder wässerigen Kupfervitriol erhalten (Kane [8]).

---

[1]) Pharm. Centralbl. f. 1850, 300. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 100, 100. — [3]) Pogg. Ann. 24, 331. — [4]) Pogg. Ann. 14, 188; 24, 321. — [5]) Pogg. Ann. 22, 353. — [6]) Berzel. Jahresber. 24, 144. — [7]) Pogg. Ann. 6, 209; 24, 328. — [8]) Pogg. Ann. 44, 471.

Schmilzt man gleiche Theile Kupferfeile und Arsen oder arseniger Säure und schwarzen Fluss, so erhält man ein Arsenkupfer, Cu_4As_2, als weissgraue, spröde und feinkörnige Masse, welche auch Weisskupfer oder weisser Tombak genannt wird. Der krystallinische, graphitfarbene Ueberzug, welcher auf Kupfer entsteht, wenn man dasselbe in eine salzsäurehaltige Lösung von arseniger Säure bringt, ist nach Lippert[1]) Cu_5As_2. In Wasserstoffgas gibt die Verbindung nur so viel Arsen ab, dass die obengenannte Verbindung Cu_6As_2 als silberweisse Masse hinterbleibt. A. Descamps[2]) erhielt durch Reduction von arsensaurem Kupfer mit Cyankalium das Kupferarsenür, Cu_3As_2, als bläulich graue, krystallinische, sehr spröde Metallmasse vom specifischen Gewichte 6·94. Durch Einwirkung von metallischem Arsen auf eine wässerige Lösung eines Kupfersalzes entsteht nach ihm ein schwärzlicher Niederschlag, welcher durch vorsichtiges Schmelzen unter Borax ein krystallinisches Arsenür, Cu_4As_2, von dem specifischen Gewichte 7·76 gibt. Beim directen Zusammenschmelzen von Arsen und Kupfer erhielt er die Verbindung Cu_6As_2 vom specifischen Gewichte 7·81, welche beim längeren Schmelzen in eine weisse, stahlgraue Masse, Cu_6As, überging. Mit Antimon schmilzt Kupfer ohne Feuererscheinung zusammen. Die Legirungen zeigen mit zunehmendem Kupfergehalte immer mehr eine violette Farbe. Es sind dargestellt die Verbindungen: $CuSb_2$ (treppenförmig geordnete Rhomboëder, specifisches Gewicht 6·825), Cu_2Sb_2 (dicke Nadeln, specifisches Gewicht 7·119), Cu_3Sb_2 (specifisches Gewicht 7·387), Cu_4Sb_2 (specifisches Gewicht 7·463), (Christofle[3]).

Kupfer und Silicium.

Ein sehr hartes, sprödes, 12 Proc. Silicium enthaltendes (?) Kupfer von der Farbe des Wismuth, resultirt, wenn man 3 Kieselfluorkalium, 1 Natrium und 1 Kupfer in Drehspähnen bei einer Temperatur schmilzt, bei welcher die Schlacke sehr dünnflüssig ist. Mit diesem Kupfer lassen sich dann siliciumärmere Producte darstellen. Das 4·8 Proc. Silicium enthaltende Kupfer hat Bronzefarbe, ist etwas weniger hart als Eisen, lässt sich feilen, drehen, sägen, und ist sehr ziehbar. Es ist vielleicht zu Kanonen anwendbar. Je reicher übrigens das Kupfer an Silicium, desto härter, spröder und weisser ist es (Deville).

Hüttenmännische Gewinnung des Kupfers.

Die Erze, aus denen das Kupfer hüttenmännisch gewonnen wird, enthalten das Kupfer entweder gediegen als Oxyde oder als Sulfide. Die Hauptfundorte derselben sind: Russland (Ural, Perm, Jekaterinenburg, Nischnei-Tagilsk, Ufa, Orenburg, Kargalinskische Steppe, Kaukasus, Altai);

---

[1]) J. pr. Chem. 81, 168. — [2]) Compt. rend. 86, 1022 u. 1065. — [3]) Combinaisons de l'antimoine avec les métaux, Göttingen, 1863, 16.

England (Cornwall, Devonshire, Wales, Verhüttung zu Anglesea und Swansea); Irland (Wicklow); Central-Frankreich (Chessy bei Lyon, jetzt abgebaut); Toskana; Norwegen (Röraas, Kaafjord und Reipas); Schweden (Fahlun, Garpenberg); Deutschland (Mansfeld-Sangershausen, Bieber und Riechelsdorf in Hessen, Dillenburg, Stadtberge, Rheinbreitenbach und Aggerthal am Rhein); Obernsee in Nordamerika; Mexico; Cuba; Chile; Peru; La Plata- und Orinoco-Staaten; Australien; Japan; Nomaqualand südlich vom Orangefluss in Afrika.

Gediegenes Kupfer findet sich, wie wir schon S. 841 sahen, in beträchtlichen Mengen, die aber im Verhältniss zu dem in Erzen vorkommenden Kupfer doch nur unbedeutend sind. Grössere Massen kommen am Obernsee (Lake superior) in Nordamerika vor, wo z. B. ein Block von 1000 Tonnen Gewicht gefunden wurde [1]), und auch in Chile finden sich beträchtliche Mengen von Erzen (*copper-sand* oder *copper-barilla*), die 60 bis 85 Proc. metallisches Kupfer neben Quarz enthalten. Die übrigen wichtigsten Kupfererze sind:

Das Rothkupfererz; es ist Kupferoxydul, Cu_2O, und kommt theils krystallisirt in Octaëdern vor (so besonders in den Gruben von Cornwallis), theils derb und eingesprengt [Australien (Burraburra-Gruben), Chile]. Ein Gemenge von Kupferoxydul und Eisenhydroxyd bildet das Ziegelerz.

Die Kupferschwärze ist Kupferoxyd, CuO, und findet sich meistens mit Eisen- und Manganoxyd gemengt, besonders am Obernsee und in Australien.

Die Kupferlasur ist eine Verbindung von kohlensaurem Kupfer mit Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2 + 2\,CuCO_3$. Farbe lasurblau, smalteblau, schwärzlich blau; theils krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen, theils traubig, kugelig, derb, eingesprengt, erdig. Findet sich in Sibirien, Cornwallis und fand sich früher besonders schön zu Chessy unweit Lyon.

Der Malachit ist ebenfalls eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferhydroxyd, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$. Er kommt theils krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, theils knollig, tropfsteinartig, schalig, derb, gewöhnlich gleichzeitig mit Kupferlasur vor. Sehr grosse Mengen von Malachit finden sich am Ural. Man verarbeitet die reinen Stücke zu Vasen, Schalen, Tischplatten, architektonischen Verzierungen u. s. w. Die Schalen im Potsdamer Stadtschloss, die Vase in der Pinakothek in München, die auf der Ausstellung zu London 1868 ausgestellten verschiedenen Gegenstände bestanden z. B. aus diesem Material. — Eine Verbindung von kieselsaurem Kupfer mit Wasser führt den Namen Kieselmalachit (S. 893).

Der Kupferglanz ist Halb-Schwefelkupfer, Cu_2S. Er findet sich krystallisirt, in Afterkrystallen, derb, eingesprengt, knollig, in Gestalt von organischen Substanzen, welche in denselben verwandelt sind; besitzt Metallglanz und hat eine schwärzlich blaugrüne Farbe. Dieses und das folgende Erz sind die Hauptkupfererze von Chile.

Das Buntkupfererz ist die Verbindung von Halb-Schwefelkupfer mit Eisensesquisulfid, $3\,Cu_2S, Fe_2S_3$. Es kommt krystallisirt in Octaëdern, meist aber derb, auch eingesprengt vor und dann meist gemengt mit Kupferglanz; ist metallglänzend, braunroth, oft blau angelaufen.

---

[1]) Bruno Kerl, Hofmann's Bericht über die Entwickel. der Chemie 1, 876.

Der Kupferkies ist ebenfalls eine Verbindung von Halb-Schwefelkupfer mit Eisensesquisulfid, Cu_2S, Fe_2S_3, oder, nach Philipps, die Verbindung von Kupfersulfid mit Eisensulfid, CuS, FeS. Er findet sich krystallisirt in Quadratoctaëdern, meistens aber derb oder eingesprengt, auch traubig, nierenförmig, tropfsteinartig; besitzt Metallglanz und ist messinggelb. Der Kupferkies ist das verbreitetste Kupfererz und dient in Europa vorzüglich zur Gewinnung des Kupfers.

Die Fahlerze sind Verbindungen von Halb-Schwefelkupfer und Schwefeleisen mit Arsen und Antimon-Pentasulfid; sie werden wegen ihres Gehalts an Silber meistens den Silbererzen zugetheilt (siehe Silber).

Der Bournonit ist eine Verbindung von Halb-Schwefelkupfer mit Schwefelblei und Antimontrisulfid, $Cu_2S, 2PbS, Sb_2S_3$, krystallisirt rhombisch und hat eine stahlgraue bis eisenschwarze Farbe. Zuweilen ist er bunt angelaufen.

Der Atakamit oder das Salzkupfererz hat die Zusammensetzung $CuCl_2, 3CuO + 3H_2O$, krystallisirt rhombisch und findet sich namentlich in Chile an der Westküste von Südamerika in grösseren Mengen.

Der Kupferschiefer ist ein durch Thierreste (Fische) bituminös gewordener Mergelschiefer (kalkiger Thonschiefer), in welchem Schwefelkupfer, Schwefeleisen und andere Sulfurete theils eingesprengt, theils in Bändern und Schnüren auftreten (alle silber- und goldhaltig). Er ist bräunlich schwarz, auf dem Bruche uneben feinkörnig, besitzt ein ausgezeichnet schiefriges Gefüge und enthält Fischabdrücke oft in grosser Menge. Er findet sich als Mittelglied der permischen Formation zwischen dem Rothliegenden resp. Weissliegenden und dem Zechsteinkalke und Dolomit, namentlich im Mansfeldischen, in Thüringen, Kurhessen. Der Kupferschiefer und die metallhaltigen Lagen eines grauen Todtliegenden, welche auf der Friedrichshütte bei Riechelsdorf verschmolzen werden, enthalten vorherrschend: Buntkupfererz und Eisenkies; neben diesen, eingesprengt: Kupferkies, Rothkupfererz, Kupferglanz, Malachit, Kupferlasur, gediegen Kupfer, Rothnickelkies, Speiskobalt, Zinkblende, Bleiglanz, Molybdänglanz, Fahlerz u. dergl. (Genth [1]).

Der Kupferkies und die übrigen Erze, welche Schwefelkupfer enthalten, kommen entweder in der metallführenden Gangformation oder in grossen, dem Urgebirge oder dem Uebergangsgebirge eingelagerten Massen vor. Wenn lufthaltiges Wasser auf diese Erze einwirken konnte, hat sich das Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupfer oxydirt. Enthielt das Wasser kohlensaures Calcium, so wurde das schwefelsaure Kupfer zerlegt und es entstanden Malachit und Kupferlasur. Kamen in dem Wasser organische Substanzen vor, so wurden diese Kupferverbindungen wieder zu Kupferoxydul und metallischem Kupfer reducirt. Enthielt das Wasser Phosphorsäuresalze oder oxydirte sich zugleich ein arsenhaltiges Erz, so bildete sich phosphorsaures und arsensaures Kupfer. Zu jener Zeit, in welcher die Entstehung einer grossen Anzahl von Gängen fällt, müssen sich sehr beträchtliche Massen von Kupferkies u. s. w. oxydirt haben. Indem sich nun das Wasser, welches die entstandenen Schwefelsäuresalze aufgelöst hatte, in Vertiefungen oder Thäler ergoss, tödtete es in diesen die organischen Wesen, die Pflanzen und Thiere. Durch die Bestandtheile

---

[1]) J. pr. Chem. 37, 193.

derselben wurden nun die Schwefelsäuresalze wieder zu Schwefelmetallen desoxydirt, und diese lagerten sich dann ab, gemengt mit den übrigen aufgeschwemmten erdigen Substanzen. So bildete sich ein Kupferschieferflötz. Auf diese Weise erklärt Mitscherlich sehr gut die Entstehung der neueren Kupfererze und des Kupferschiefers aus dem Kupferkiese, den Fahlerzen u. s. w. Auch jetzt noch wird in den Gruben durch Oxydation des Schwefelkupfers schwefelsaures Kupfer gebildet, welches sich dann in dem Grubenwasser auflöst. Solche Kupfervitriol enthaltende Grubenwässer werden Cementwässer genannt. Durch Einlegen von Eisen fällt man aus denselben das Kupfer (Cementkupfer). Früher, als man über die Art und Weise, nach welcher die Ausscheidung des Kupfers aus den Cementwässern durch Eisen erfolgte, noch nicht im Klaren war, glaubte man, dass diese Wässer das Eisen in Kupfer verwandelten.

Das Probiren der Kupfererze. — Das Probiren der Kupfererze, die Ermittelung des Kupfergehalts der Kupfererze, wird am genauesten auf nassem Wege bewerkstelligt. Vielfach verfährt man in der Weise, dass man 3 bis 5 g des fein zerriebenen Erzpulvers mit Königswasser oder starker Salpetersäure behandelt, die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser und etwas Schwefelsäure löst und im Filtrate das Kupfer durch reines Eisen oder Zink reducirt. Sehr zweckmässig ist es, die Fällung im Contact mit Platin in einer Platinschale oder einem Platintiegel vorzunehmen, wobei sich das Kupfer zum Theil fest an die Wand des Gefässes legt, zum Theil sich schwammartig zusammenballt; es wird von den noch ungelösten Zink- oder Eisenstückchen getrennt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Zweckmässig ist es, das Kupfer vorher im Wasserstoffstrome zu glühen und in diesem erkalten zu lassen. Bequemer ist es noch, die Ausscheidung des Kupfers durch den galvanischen Strom zu bewirken. Nach Luckow verfährt man in folgender Weise: 2 g Substanz werden zur Zerstörung von Bitumen im Porcellantiegel geröstet, die Masse mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure, 6 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 und etwa 25 Tropfen Salzsäure behandelt und das Ganze dann so lange erhitzt, bis alle Schwefelsäure entwichen ist. Der Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure aufgeweicht, etwas Weinsäure zugesetzt und aus der Lösung das Kupfer galvanisch niedergeschlagen. Als positiven Pol wendet man dabei einen etwa $^1/_2$ Linie dicken Platindraht an, dessen unteres Ende uhrfederartig zu einer flachen Spirale zusammengerollt ist und auf dem Boden des Becherglases aufruht, während das andere Ende senkrecht emporragt, als negativen Pol ein darum gestelltes, cylinderförmig gebogenes Platinblech, welches an einem Platindrahte befestigt, mittelst eines Stativs in geeigneter Stellung erhalten wird und nicht mehr als $1^1/_2$ Linien von der Platinspirale entfernt sein darf. Nach beendigter Abscheidung wird der Platincylinder, ohne den Strom zu unterbrechen, herausgenommen, sogleich in heisses Wasser zur Entfernung von Gyps oder Salzrändern eingetaucht, mit Alkohol abgespült, bei etwa 90° getrocknet und die Gewichtszunahme bestimmt. — Auch maassanalytisch wird das Kupfer vielfach bestimmt, wobei man sich vorzugsweise der Titration der ammoniakalischen Kupferlösung mittelst Cyankaliums bedient, die S. 931 u. f. beschrieben ist (Verfahren nach Steinbeck).

Ausbringen des Kupfers. — Die Gewinnung des Kupfers kann entweder auf trocknem oder auf nassem Wege geschehen. Es wird aber bei Weitem häufiger der erstere Weg angewandt; der nasse Weg findet hauptsächlich bei armen oxydischen Erzen oder dann Anwendung, wenn das Kupfer bereits in Lösung ist, wie bei den Cementwässern oder auch bei Verarbeitung gewisser hüttenmännischer Zwischenproducte auf Kupfervitriol und metallisches Silber. Die zu verschmelzenden Erze können entweder oxydische oder geschwefelte sein; die ersteren kommen aber wenig in Betracht und müssen meistens, wo sie in bemerkenswerthen Mengen auftreten, mit den gleichzeitig vorkommenden kiesigen Erzen verhüttet werden, so dass ihre Behandlung von dem der geschwefelten Erze nicht wesentlich abweicht. Das Ausbringen des Kupfers aus diesen ist eine umständliche Operation, theils weil die Abscheidung des Eisens und Schwefels von dem Kupfer eine lange Reihe von verschiedenen Operationen erfordert, theils weil das häufig vorkommende Silber gleichzeitig gewonnen werden muss. Das Wesen des Processes wird zunächst aus dem Folgenden ersichtlich werden.

Die Erze werden geröstet, um einen Theil des Schwefels (auch Arsens und Antimons) zu verbrennen und die Metalle theilweise in Oxyd umzuwandeln, wobei zugleich auch Sulfate entstehen. Da das Schwefeleisen viel leichter entschwefelt wird als das Schwefelkupfer, so enthält das geröstete Erz das Eisen nun vorzugsweise als Oxyd (resp. Oxydoxydul, Fe_3O_4). Die gerösteten Erze werden mit Kohlen in einem Schachtofen niedergeschmolzen, unter Zusatz von kieselsäurehaltigen Zuschlägen, wenn sie nicht schon quarzige Bergart enthalten. Das Eisenoxyd wird zu Oxydul desoxydirt, welches als Silicat in die Schlacke geht, während sich das vorhandene und aus dem Sulfate wiedererzeugte Schwefelkupfer mit dem vorhandenen oder auf gleiche Weise entstandenen Schwefeleisen als eine geschmolzene Masse, die man Stein nennt, unter der Schlacke [1]) ansammelt. Das beim Rösten etwa entstandene Kupferoxyd geht nicht in die Schlacke, weil sich dasselbe mit dem Schwefeleisen umsetzt zu Eisenoxydul und Schwefelkupfer oder zu schwefliger Säure, Eisenoxydul und metallischem Kupfer. Das Vereinigungsstreben des Kupfers zum Schwefel ist nämlich weit stärker als das des Eisens zum Schwefel, dagegen das Vereinigungsstreben des Eisens zum Sauerstoff weit grösser als das des Kupfers zum Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart von Kieselsäure. Auch verhindert der Umstand, dass Kupferoxyd und Schwefelkupfer, wenn sie in höherer Temperatur auf einander wirken, Kupfer und schweflige Säure geben, das Eingehen von Kupferoxyd in die Schlacke.

Durch das Niederschmelzen des gerösteten Erzes auf angegebene Weise ist also ein Theil des Eisens des Erzes entfernt, nämlich in die Schlacke übergeführt worden, und es muss deshalb der erhaltene Stein reicher sein an Schwefelkupfer als das angewandte Erz.

Der Stein wird nun ebenfalls wieder geröstet, um eine neue Quantität von Schwefel zu entfernen, und eine neue Quantität der Metalle in Oxyde umzuwandeln, dann wird der geröstete Stein wie das geröstete Erz niedergeschmolzen. Es resultiren wieder eine eisenhaltige Schlacke und ein

---

[1]) Die Schlacke besteht gewöhnlich aus einem Eisenoxydul-, Kalk-, Magnesia-, Thonerdesilicat von der Form $x\,Al_4Si_3O_{12} + y\,(Fe, Ca, Mg)\,SiO_3$.

Stein, welcher natürlich noch reicher an Schwefelkupfer sein muss als der frühere.

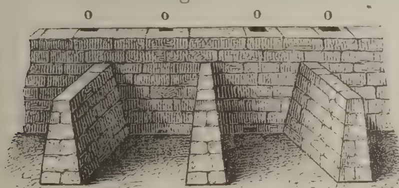
War bei dem Rösten des ersten Steins die Entschwefelung so weit vorgeschritten, dass das in dem Röstproducte zurückgebliebene Schwefeleisen nicht mehr ausreicht, sämmtliches Kupferoxyd in Schwefelkupfer (Halb-Schwefelkupfer) umzuwandeln, so geht doch keine bedeutende Menge dieses Oxyds in die Schlacke, theils weil das Kupferoxyd leicht durch die Kohle zu Metall reducirt wird, theils weil das Eisenoxydul ein stärkeres Vereinigungsstreben zur Kieselsäure hat als das Kupferoxyd, dies also deplacirt.

Nach erneutem, hinreichend starkem Rösten des ersten Steines erhält man beim Schmelzen ein Gemisch von metallischem Kupfer und Schwefelkupfer, das Schwarzkupfer genannt wird und desto weniger Schwefelkupfer enthält, je vollständiger das Rösten bewerkstelligt war. Bei kupferarmen eisenreichen Erzen muss indess mehrmals Stein geschmolzen werden, um das Kupfer als Schwefelkupfer in dem Steine zu concentriren und das Eisen nach und nach in die Schlacke zu bringen. Besonders findet dies Verfahren statt, wenn Blei vorhanden ist, das in den Erzen durch eine Aufbereitung nicht ganz getrennt werden konnte und als Werkblei reducirt werden muss, während alles Kupfer als Stein fällt. Es darf dabei natürlich nicht an Schwefel fehlen, zu starkes Rösten ist deshalb zu vermeiden bis dahin, dass man auf Schwarzkupfer schmelzen kann.

Aus dem Schwarzkupfer lässt sich schliesslich nun der Rückhalt an Schwefel und leichter oxydirbaren Metallen durch ein Oxydationsschmelzen entfernen und so ein fast reines Kupfer gewinnen.

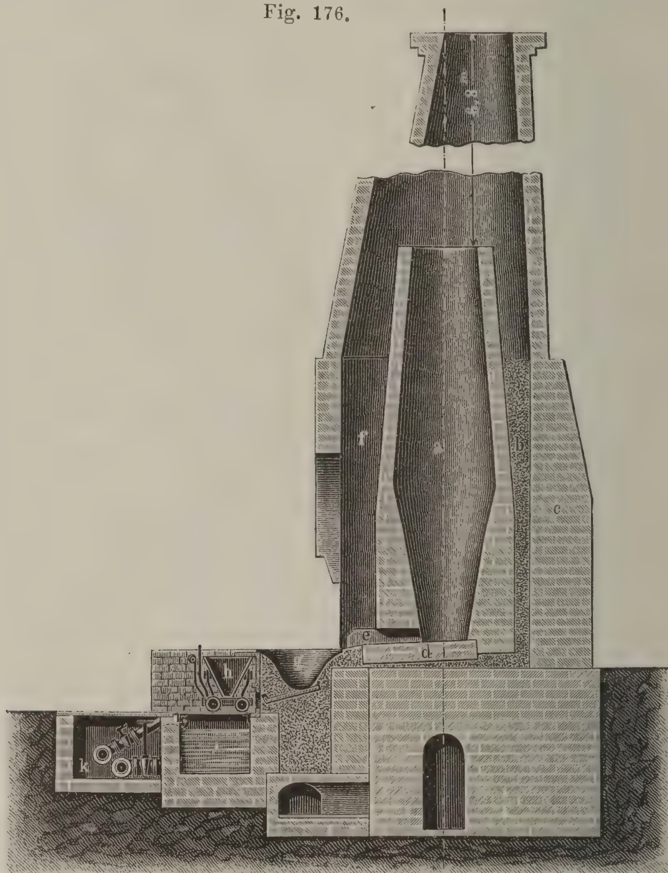
Ueber das Speciellere des Hüttenprocesses mag das Folgende gesagt sein. Das Rösten der Erze geschieht in Haufen, in Stadeln und in neuerer Zeit hauptsächlich in Flammöfen oder bei Stückkiesen in Schachtöfen, im ersteren Falle auf einer Unterlage von Holz als Brennmaterial. Das Brennmaterial bezweckt nur, die Haufen in Brand zu stecken, der Schwefelgehalt, eventuell der Bitumengehalt der Erze, erhält dann die Temperatur hinreichend hoch. Ob das Rösten wiederholt werden muss, hängt von der Beschaffenheit der Erze ab. Die Mansfelder Kupferschiefer werden einmal geröstet, die kupferkieshaltigen Erze des Rammelsbergs, welche man auf der Ockerhütte bei Goslar verhüttet, werden dreimal geröstet. Das erste Rösten dauert hier 20 bis 30 Wochen, das zweite 6 bis 10 Wochen, das dritte, wozu man nur die Erze nimmt, welche bei dem zweiten Rösten nicht hinreichend geröstet wurden, 4 bis 5 Wochen. Auf den Rösthaufen sammelt sich in angebrachten Vertiefungen Schwefel an, der ausgeschöpft wird. Bei dem Rösten in Stadeln bringt man die Erze in von drei Mauern begrenzte Räume, Fig. 175, welche bisweilen vorn mit einer vierten losen Mauer zugesetzt werden. In der gemeinschaftlichen Hinterwand der Stadeln finden sich häufig kleine Canäle *o.o.o* ausgespart, zur Regulirung des Zuges. Auf dem Kupfernickelwerke von St. Blasien im Badischen Schwarzwalde wandte man bedeckte Röststadeln

Fig. 175.



an und condensirte die abgehende schweflige Säure mittelst einer Sodalösung und Kalkstücken. Die Flammöfen, namentlich die schachtöfenähnlichen, aufrecht gestellten Constructionen, haben den Vortheil, dass man die abgehende schweflige Säure in Bleikammern zur Schwefelsäurefabrikation verwenden kann. Für Stückkiese benutzt man namentlich Kilns (1. Abth., S. 683), für pulverförmige Erze Gerstenhöfer's Schüttöfen oder Hasenclever und Helbig's Ofen (S. 811), (vergl. auch 1. Abth., S. 686).

Fig. 176.



Das Niederschmelzen des gerösteten Erzes mit geeigneten Zuschlägen, worunter Schlacke von späteren Schmelzungen, namentlich auch Schwarzkupferschlacke, die etwas Kupfer enthält (das Rohsteinschmelzen), wird in Schachtöfen ausgeführt, welche je nach ihrer Höhe die Namen Hochöfen, Halbhochöfen, Krummöfen oder Grossöfen und Kleinöfen führen. Fig. 176 zeigt einen Mansfelder Kupferschieferofen (Grossofen auf Oberhütte bei Eisleben). *a* ist der Ofenschacht aus feuerfestem Gemäuer, an beiden Seiten mit einer Form zur Einführung des Gebläsewindes versehen; *b* Füllung,

c Rauhgemäuer, *d* Sohlstein, *f* Rauchfang, *g* einer der beiden Herdtiegel zur Aufnahme der Schmelzproducte. Derselbe ist so hoch gelegt, dass die Schlacke von selbst in einen vorgesetzten Schlackenwagen *h* überläuft, wo sich in der Spitze des umgekehrt kegelförmigen Wagenkastens die mit

Fig. 177.

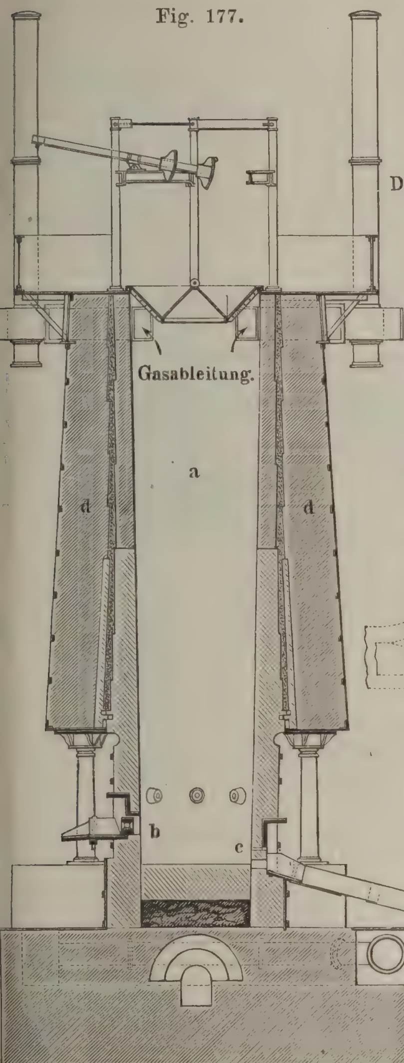
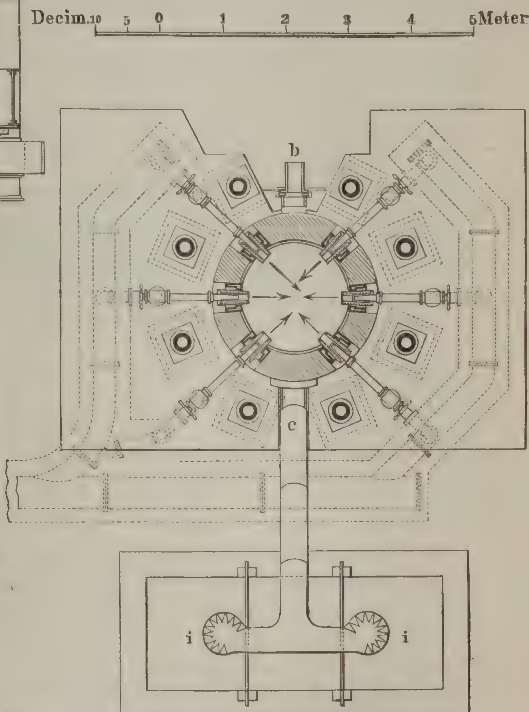


Fig. 178.



übergerissenen Steintheilchen noch absetzen und nach dem Erkalten der Schlacke im Freien abgeschlagen werden können. *i* ist ein Wasserbehälter, in welchen man den Rohstein durch eine Stichöffnung laufen lässt, um ihn zu granuliren. — Ein Mansfelder Ofen neuerer Construction ist in Fig. 177 und 178 abgebildet. Ein feuerfester Schacht *a*, der den Wind

durch sechs Formen (Fig. 178) empfängt, nach der einen Seite bei *b* die Schlacke, nach der anderen bei *c* den Stein nach dem Granulirbassin *i* liefert, steckt in einem auf Säulen ruhenden Rauchschacht *dd*, der in der Art der Eisenhochöfen armirt ist. Ein anderer von Raschette angegebener Ofen, der ebenfalls häufig, namentlich bei bleihaltigen Erzen angewandt wird, soll später bei Blei beschrieben werden.

Es resultiren, wie oben angegeben, zwei flüssige Schmelzproducte. Das eine ist eine leichtflüssige Schlacke, welche sich durch Einwirkung des oxydirten Eisens der gerösteten Erze auf die quarzige Bergart oder den quarzigen Zuschlag erzeugt hat und welche je nach ihrer Beschaffenheit, Rohschlacke, Schwiel oder Schwielschlacke genannt wird. Das andere ist der sogenannte Stein, Rohstein oder Kupferstein, ein Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefeleisen und anderen Schwefelmetallen, das nach der Beschaffenheit der Erze eine sehr wechselnde Menge von Schwefelkupfer enthält. Unter dem Stein befindet sich öfters eine Eisensau, das heisst eine Masse metallischen Eisens, besonders bei Mangel an Schwefel zur Bildung von Schwefeleisen, Mangel oder Ueberschuss an Kieselsäure. Ist Kieselsäure nicht in hinreichender Menge vorhanden, so fehlt es an dem Mittel zur Verschlackung des Eisens, ist die Beschickung zu reich an Kieselsäure, so wird wegen Strengflüssigkeit derselben viel Eisen reducirt.

Die Zusammensetzung der Rohsteine zeigen folgende Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kupfer	8·32	8·85	9·81	12·00	42·13	57·21	61·66
Eisen	62·26	60·29	58·14	55·85	24·74	17·56	11·89
Schwefel . . .	26·35	26·07	26·70	24·62	26·95	25·08	23·98
Zink	1·23	1·09	1·44	2·92	3·02	2·45	—
Blei	—	Spuren	0·58	3·96	1·59	1·96	1·37
Silber	—	—	—	—	0·22	0·29	—

1 bis 4 von Fahlun. 1 und 2 nach Berysten, 3 nach Winkler, 4 nach Johnson. 5 und 6 von den Mansfelder Hütten nach Fach, und zwar 5 von Eckhardthütte aus einem Grossofen bei erhitzter Luft, 6 von Oberhütte aus einem Gross- und Kleinofen bei erhitztrr Luft. Die Steine entsprechen der Formel $Cu_2S,(FePb, Ag_2, Zn)S$. 7 vom Unterharz, Ockerhütte nach Kerl, entsprechend der Formel $2Cu_2S, FeS$.

Die Kupfer-Rohschlacken haben die Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	44·72	45·35	49·8	50·00	23·50	21·62
Eisenoxydul	44·88	43·58	13·2	8·73	66·85	65·62
Thonerde	4·39	3·58	12·2	15·67	3·50	5·15
Kalk	3·50		19·2	20·29	3·34	2·57
Magnesia	1·20	7·23	2·4	4·37	—	—
Kupferoxydul . . .	—	—	—	0·67	1·69	2·26
Zinkoxyd	—	—	—	1·11	—	—

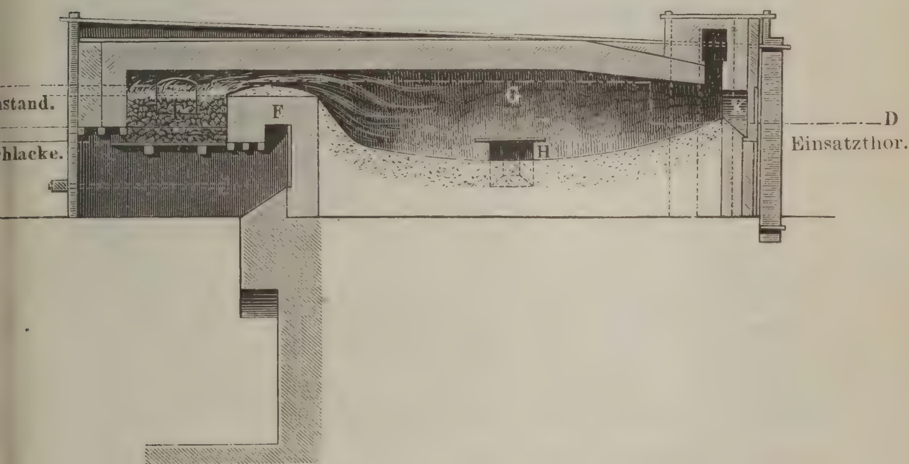
1 bis 2 von Fahlun; 1 nach Bredberg, 2 nach Starböck. 3 bis 4 von den Mansfelder Hütten, glasig, schwarz, dunkelgrün, grau oder blau gefärbt; 3 nach Berthier, 4 nach Hoffmann. 5 und 6 vom Unter-

harz (Ockerhütte); 5 nach Breymann; 6 nach Kerl. Aeusserlich stahlgrau bis eisenschwarz, nach Innen lichtspeisegelb mit halb metallischem oder Glasglanze.

Der gefallene Stein wird nun, je nach den Umständen verschieden oft, zweimal bis sechsmal, selbst noch öfter geröstet, um den Schwefel mehr oder weniger zu entfernen und Oxyde der Metalle zu bilden. Das Rösten geschah früher allgemein in Haufen oder in Stadeln, jetzt werden meistens Schachtöfen, und zwar Kilns dazu benutzt. Bei diesem Rösten entstehen namhafte Mengen von Kupfervitriol und Eisenvitriol, welche bisweilen durch Auslaugen gewonnen werden (S. 869).

Das eventuell mehrfach zu wiederholende Concentriren des Rohsteines wurde früher in Halbhochöfen, Spuröfen ausgeführt, jetzt, weil die Oxydation dabei besser unterstützt wird, in Flammöfen verschiedener Construction.

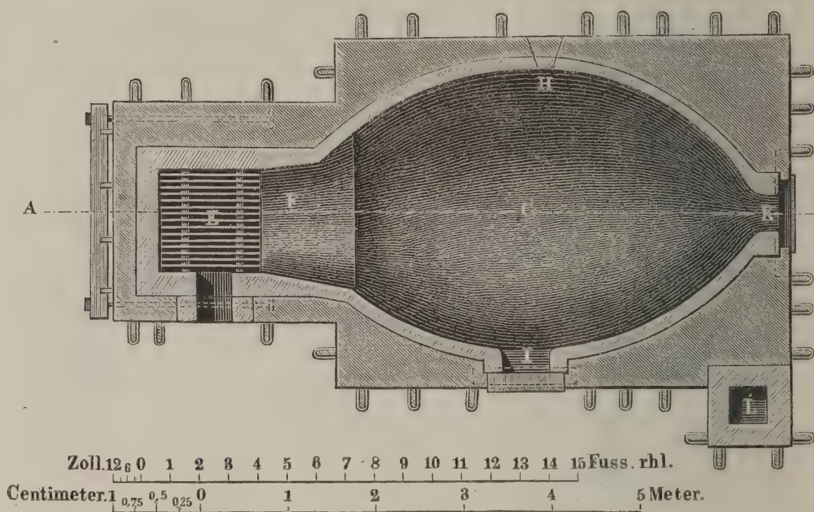
Fig. 179.



Die Figuren 179 und 180 (a. f. S.) stellen einen Ofen von der Eckhardtshütte im Mansfeldischen im Vertical- und Horizontalschnitt nach den Linien *AB* und *CD* dar. *E* der Feuerraum mit Thüröffnung, welche durch das Brennmaterial geschlossen gehalten wird. *F* die daneben liegende Feuerbrücke, *G* der muldenförmig vertiefte Herd, welcher auf einer 6 bis 8 Zoll hohen Lage gesiebten Sandes aus Quarz und feiner Rohschlacke eingeschmolzen wird. *H* Stichöffnung zum Ablassen des Concentrationssteines, gegenüber bei *I* Arbeitsöffnung, *K* Einsatzthor, darüber der nach dem Schornsteine *L* mündende Fuchs von 8 bis 10 Quadratzoll Weite. Dieses Concentriren gibt den Spur- oder Concentrationsstein neben eisenreichen Schlacken. Der Stein wird wiederum geröstet, eventuell auch nach der Ziervogel'schen Methode entsilbert und dann der Schwarzkupferarbeit übergeben. Diese besteht wieder in einer vorwiegend in niederen Schachtöfen (Krummöfen) mit quarzigen Zuschlägen (Roh- oder Spursteinschlacke) ausgeführten Reduction und Eisenverschlackung.

Bei diesem Schmelzen fällt, wenn die Röstung des Steins vollständig bewirkt wurde, neben der Schlacke (Schwarzkupferschlacke), welche im Wesentlichen ein Eisenoxydulorthosilicat ist, $2FeO, SiO_2$ oder Fe_2SiO_4, das Schwarzkupfer oder Rohkupfer, welches bis 96 Proc. Kupfer, ausserdem aber Schwefel, Eisen, Zink u. s. w. enthält. War das Rösten nicht weit genug getrieben, so erhält man bei diesem Schmelzen nicht allein Schwarzkupfer, sondern noch verschiedene Mengen eines kupferreicheren Steines, welcher erst nach wiederholtem Rösten und Durchsetzen Schwarzkupfer liefert.

Fig. 180.



Die folgenden Analysen der bei diesen verschiedenen Schmelzen fallenden Producte mögen hier eine Stelle finden:

In einem Dünnsteine fand

	Sefström:	Berthier:
Kupfer	57·48	59·8
Eisen	17·12	15·8
Schwefel	24·15	22·6
Zink	0·74	—
	99·49	98·2

Genth fand in einem Spursteine von oben genanntem Hüttenprocesse:

Kupfer	61·26
Eisen	13·70
Kobalt	4·11
Nickel, Mangan, Calcium	Spuren
Schwefel	22·51
	101·58.

Ein Schwarzkupfer enthielt, nach Berthier:

Kupfer	95·45
Eisen	3·50
Silber	0·49
Schwefel	0·56
	100·00.

Ein vom Kupferschiefer-Hüttenprocesse fallender Schwarzkupferkönig enthielt, nach Genth:

Kupfer	92·24
Nickel	4·15
Eisen	1·41
Blei	0·89
Silber	0·10
Calcium	0·13
Kalium	0·10
Schwefel	0·98
	100·00.

Körnig krystallinische Schwarzkupferschlacke enthielt, nach Genth:

Kieselsäure	31·72
Eisenoxydul	47·80
Kupferoxyd	1·07
Thonerde	2·83
Kalk	8·06
Magnesia	3·86
Kali und Natron	4·94
Kobaltoxydul	0·25
Molybdänsäure	0·23
Nickeloxydul und Manganoxydul	Spuren
	100·76.

In neuerer Zeit hat man sich wiederholt bemüht, einfachere Methoden zur Concentration des Kupfersteins zu finden. Schon die ausschliessliche Anwendung von Flammöfen (Cornwall und Tubalkain bei Remagen a. Rh.) zum Rohschmelzen, zur Concentration und zum Schwarzkupfermachen ist eine Vereinfachung, kostet aber viel Brennmaterial. Sehr beachtenswerth sind die Versuche, welche auf Veranlassung von Semennikow angestellt und von Manés in Lyon fabrikmässig ausgeführt sind, den Kupferrohstein mittelst des Bessemer-Processes, also vermittelst Einleiten von Luft in den geschmolzenen Stein, zu verarbeiten. Der Process verläuft in zwei durch äussere Kennzeichen gut charakterisirter Perioden. In der ersten wird unter stürmischer Reaction und starkem Aufkochen das vorhandene Eisen als kieselsaures Eisenoxydul verschlackt und durch Einwirkung von gebildetem schwefelsaurem Kupfer auf Halb-Schwefelkupfer eine lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure bewirkt, in der zweiten Periode wird durch Einwirkung von Kupferoxydul und Kupferoxyd auf noch unzersetztes Halb-Schwefelkupfer metallisches Kupfer gebildet, wobei die vorher glän-

zende Flamme kürzer wird und eine deutlich grüne Farbe annimmt; es geht dabei aber auch viel Kupfer in die Schlacke ein. Bei Schluss der ersten Periode ist ein Concentrationsstein mit 75 bis 80 Proc. Kupfer entstanden, welcher auf 1 Thl. Cu_2S nicht mehr als 0·1 Thl. FeS enthält, und der Kupfergehalt der gleichzeitig gefallenen Schlacken beträgt nicht über 2 bis 3 Proc. Bei reichlicher Schlackenbildung muss die Schlacke periodisch abgelassen werden, um das Metall ihrem Einflusse zu entziehen; den sauren Zuschlag liefert dann später die etwas dick hergestellte Fütterung der Converter. Auf demselben Princip beruht das Verfahren von Rittinger, den Kupferrohstein im Flammenofen mittelst Blasekrücken zu behandeln. R. Wagner empfiehlt, den Stein mit Natriumsalpeter und etwas Borax oder Kieselsäure zu schmelzen.

Das wie oben angegeben erhaltene Schwarzkupfer wird durch ein Oxydationsschmelzen von dem Rückhalte an Schwefel und leichter oxydirbaren Metallen (Eisen, Nickel Blei), sowie von den Metallen, deren Oxyde flüchtig sind (Antimon, Arsen), befreit. Dieser Process heisst das Garmachen des Schwarzkupfers. Es wird entweder in einem Herde oder aber in einem Flammenofen ausgeführt. Fig. 181 und 182 zeigen einen Kupfer-

Fig. 181.

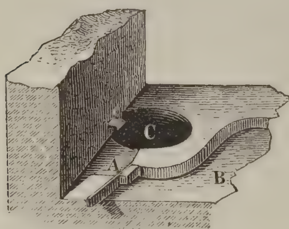
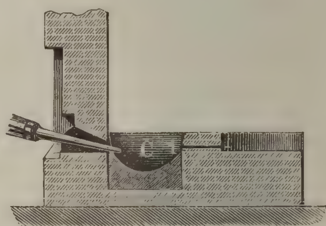


Fig. 182.



garherd. Nachdem der halbkugelförmige, mit einem Gestübbe aus Thon und Kohle ausgeschlagene Herd *C* (Tiegel) durch glühende Kohlen völlig ausgetrocknet ist, wird das Schwarzkupfer nach und nach mit Hülfe des Gebläses unter einer Kohlendecke eingeschmolzen und dann die Luft des Gebläses auf die Oberfläche des schmelzenden Metalls wirken gelassen. Es entweichen schweflige Säure und, wenn Antimon in dem Schwarzkupfer enthalten ist, Antimonrauch; die durch Oxydation der leichter oxydirbaren Metalle entstandenen Oxyde, später auch Kupferoxydul, verbinden sich zum Theil mit der Kieselsäure des Herdes und fliessen als Schlacke durch den Canal *ii* ab, ziehen sich in den Herd ein oder werden von der Oberfläche des Kupfers abgezogen (das Gekrätz, die Garkrätze). Sobald das Kupfer gehörig gar ist, was man an der Beschaffenheit, namentlich aus der Farbe und Biegsamkeit einer Kupferrinde erkennt, die man an einen eingetauchten Eisenstab (das Gareisen) sich ansetzen lässt, reinigt man die Oberfläche des Kupfers von den Schlacken und Kohlen, giesst oder spritzt dann Wasser auf dieselbe, hebt die erstarrte Scheibe des Kupfers ab und verwandelt so nach und nach den ganzen Inhalt des Herdes in Scheiben (das Scheibenreissen, Spleissen). Dies in Scheiben im Handel vorkommende Garkupfer führt den Namen Rosettenkupfer, von dem Ansehen, welches die Scheiben

auf der unteren Seite zeigen. Die ersten Scheiben sind weniger reines Kupfer als die zuletzt fallenden.

Die folgenden Analysen von Garkupfer mögen hier eine Stelle finden:

	I.	II.	III.
Kupfer	98·65	98·25	99·31
Blei	0·75	1·09	0·21
Silber	0·23	0·13	0·10
Eisen	0·05	0·13	0·02
Nickel	—	0·23	0·28
Aluminium	0·02	0·05	—
Magnesium	0·03	0·10	0·04
Calcium	0·09		
Kalium	0·12	—	0·04
Kiesel	0·05	—	—
Schlacke	—	—	—

I. Schwedisches Scheibenkupfer, nach von Kobell. II. Mansfelder Garkupfer, nach von Kobell. III. Garkupfer von der Friedrichshütte, nach Genth.

Die auf der Friedrichshütte fallende oberste Garkupferscheibe ist übersäet mit kleinen Octaëdern von schwarzem, unlöslichem Nickeloxydul. Eine Analyse desselben ergab, nach Genth:

Kupfer	83·90
Nickeloxydul	13·86
Nickel	1·10
Blei	0·60
Calcium	0·10
Magnesium	0·12
Kalium	0·32
Silber, Schwefel, Schlacken	Spuren
	100·00.

Die Garkrätze und Garschlacke enthielt, nach Genth:

Kieselsäure	7·88	32·23
Eisenoxydul	82·49	20·72
Nickeloxydul	3·59	34·16
Kupferoxyd	1·26	4·79
Thonerde	0·81	5·60
Molybdänoxydul	2·36	0·87
Kalkerde	1·70	Spuren
Kali und Natron	0·56	1·66
Kobaltoxydul	Spuren	Spuren
	100·65	100·03.

Der Flammenofen, welcher zum Garmachen des Schwarzkupfers benutzt wird (Spleissofen), ist Fig. 183 und 184 (a. f. S.) abgebildet. Er gleicht, wie schon gesagt, einem Treibherde. *F* ist der Rost für das Brennmaterial, die Flamme geht von diesem über die geschlagene Sohle des Ofens *A*

und tritt dann in den Schornstein *C*. Das durch die Einsatzthür *D* eingebrachte Schwarzkupfer wird eingeschmolzen, dann wird durch das Gebläse *tt* ein Luftstrom auf das schmelzende Metall geleitet, um, wie im Gar-

Fig. 183.

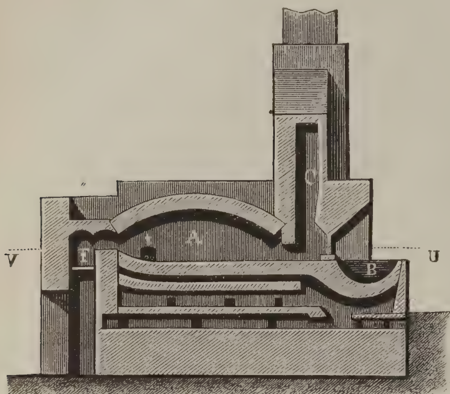
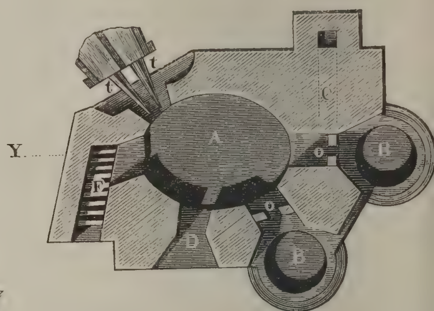


Fig. 184.



herde, den Schwefel und die leichter oxydirbaren Metalle in Krätze und Schlacke zu verwandeln. Sobald das Kupfer erforderlich gar geworden, was man, wie oben angegeben, erkennt, lässt man es in die beiden äusseren Herde *BB* fliessen (Spleissherde), wo es in Scheiben gerissen (gespleisst) wird.

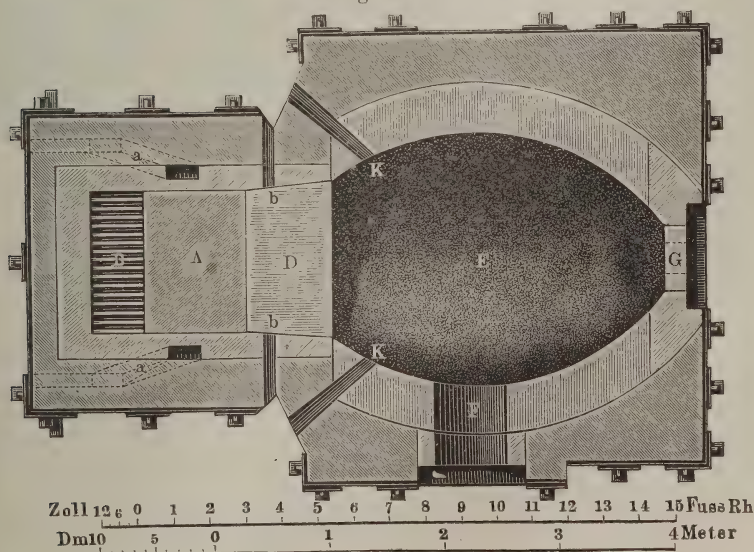
Das bei dem Garmachen des Kupfers auf der Oberfläche desselben entstehende Kupferoxydul wird von dem schmelzenden Kupfer in beträchtlicher Menge gelöst. In Folge dieses Gehalts an Kupferoxydul besitzt das Garkupfer (Rosettenkupfer) keine bedeutende Dehnbarkeit, und es muss daher, um es weiter verarbeiten, nämlich schmieden oder walzen zu können, noch hammergar gemacht, das heisst einer Operation unterworfen werden, welche die Entfernung des Kupferoxyduls und zugleich der letzten Antheile fremder Beimengungen bewirkt. Man schmilzt hierzu das Garkupfer in einem Herde, dem Garherde ähnlich, unter Kohlen (Reductionsschmelzen), bis eine mit dem Gareisen herausgenommene oder zu einem Zaine gegossene Probe sich gehörig hämmerbar zeigt. Bleibt das hämmerbar gewordene Kupfer zu lange der Einwirkung der Kohlen ausgesetzt, so nimmt es Kohlenstoff auf, und verliert dadurch wieder die Hämmerbarkeit; der Arbeiter muss dann die Luft des Gebläses auf das Metall wirken lassen, um den Kohlenstoff zu oxydiren. Auch das Kupfer von alten Kupfergeräthschaften muss, wegen des Gehalts an Kupferoxydul auf der Oberfläche, vor weiterer Verarbeitung wieder hammergar gemacht werden.

Sehr häufig wird auch aus dem Schwarzkupfer durch Raffiniren in einem Flammenofen ein reineres oder Raffinadkupfer dargestellt. Die Figuren 185 und 186 veranschaulichen einen solchen Ofen mit Bischof'schem Generator. *A* ist der Gasgenerator mit Rost *B* und Füllschacht *C*, *a* und *b* sind Canäle zur Zuführung von Verbrennungsluft, *D* Feuerbrücke, in welcher sich ein Luftkühlungscanal befindet, *E* Herd mit zwei hinter der Feuerbrücke ausmündenden Canälen *K* für die Oxydationsluft, *F* Ein-

satzthor, *G* Arbeitsthor, *H* Fuchs, welcher nach einer 60 Fuss hohen Esse führt. Nachdem das Schwarzkupfer (etwa 100 bis 110 Ctr.) eingesetzt ist,

Fig. 185.

Fig. 186.



werden die Thore und Oeffnungen gut geschlossen, eine starke Hitze gegeben und dann die Oxydationscanäle etwas geöffnet.

Sobald das Kupfer geschmolzen ist, öffnet man die Canäle völlig und hebt die Thore etwas, so dass eine kräftig oxydirende Wirkung auf das Metall ausgeübt wird. Unter Bildung starker, von Zinkoxyd und schwefliger Säure herrührender Dämpfe, bilden sich reichliche Mengen von Krätzen, die wiederholt abgezogen werden, dann vermindern sich allmälig die Dämpfe und es beginnt, von den Oxydationsöffnungen ausgehend, eine immer stärker werdende Bewegung des Metallbades, unter Entwickelung zahlreicher Gasblasen und unter heftigem Sprühen, wobei zahlreiche Metallkügelchen mit Gewalt gegen das Ofengewölbe geschleudert werden. Um sich von dem Fortschritte des Processes zu unterrichten, wird von Zeit zu Zeit eine kleine Löffelprobe genommen. Je mehr sich das Kupfer der Gare nähert, desto mehr zeigt es die Erscheinung des Steigens, die erstarrende Oberfläche wird unter Herausschleudern einiger Metallkügelchen von der noch flüssigen Masse durchbrochen und die anfangs schwarzgraue Farbe des starren Kupfers geht allmälig in eine röthliche über. Das Kupfer enthält dann immer noch Schwefel, etwa 6 bis 8 Proc. Kupferoxydul und hat etwa die Reinheit, wie es bei der Behandlung im Herde mit der eingetretenen Rohgare der Fall ist. Man schreitet dann zu der eigenthümlichen Operation des Polens (*poling*), indem man einen Birkenstamm durch das Arbeitsthor in das Kupferbad hineinbringt, wodurch sich bei seiner Verkohlung eine reichliche Masse Gase, namentlich Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserdämpfe entwickeln, die theils durch die aufwallende Bewegung, theils durch ihre reducirenden Eigenschaften wirken. Der Pol (Birkenstamm, *pole*) muss wiederholt aus dem Ofen entfernt und dann unter reichlichem Luftzutritt wieder oxydirend gearbeitet werden, bis man sich durch rasch hinter einander entnommene Schöpfproben von der richtigen Beschaffenheit des Kupfers überzeugt hat. Die Poren des Kupfers verschwinden immer mehr, das Gefüge wird dichter, der Bruch feinkörnig und die ursprünglich matt ziegelrothe Farbe verwandelt sich zuletzt mehr in ein Rosa mit deutlich hervortretendem Metallglanze. Es folgt dann das Zähemachen des Kupfers. Die Thore und Oxydationsöffnungen werden geschlossen, die Temperatur erhöht, das Metallbad mit weichen Holzkohlen bedeckt, die gebildeten Krätzen entfernt und dann wiederholt gepolt, bis das Kupfer seine charakteristische rosenrothe, seidenglänzende Farbe zeigt. Durch fast unausgesetztes Probenehmen muss dieser Punkt genau ermittelt werden, denn wird das Kupfer, wenn es seine grösste Zähigkeit erlangt, noch weiter gepolt, oder, wie man es nennt, „überpolt", so büsst es wieder wesentlich von seiner Güte ein, indem es gelbroth, faserig und brüchig wird. Das fertige Kupfer wird sogleich ausgekellt und in gusseiserne, mit Thon oder Kalkbrei überzogene, zuvor angewärmte Formen gegossen. Nach Abel [1]) ist das überpolte Kupfer das reine sauerstofffreie Metall, während das zähe, raffinirte Kupfer noch eine kleine Menge eines niederen Oxyds enthält, nach Hampe [2]) beruht dagegen das Ueberpolen theils auf einer Absorption von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, theils auf einer Reduction kleiner Mengen von Bleioxyd und Wismuthoxyd, da bei ihrer Abwesenheit nach Hampe kein Ueberpolen stattfindet.

---

[1]) Chem. soc. J. [2] 2, 172. — [2]) Chem. Centralbl. 1875, 378.

In neuerer Zeit hat man versucht, das Kupfer durch Zusätze für besondere Zwecke geeigneter zu machen. Ein sehr dichtes und zähes Metall wird erhalten, wenn man während des Polens eine Verbindung von Kupfer mit 7 Proc. Phosphor im Verhältniss von 1 : 100 zusetzt, ein für die Blechfabrikation sehr geeignetes durch Zusatz von $^1/_2$ bis 1 Proc. Blei. Nicht ohne Erfolg sind auch Versuche gewesen, den Reinigungsprocess des Kupfers durch Zuhülfenahme von Wasserdämpfen zu beschleunigen.

Wenn die Kupfererze so silberhaltig sind, dass die Gewinnung des Silbers lohnt, so wird an irgend einer geeigneten Stelle des Kupferhüttenprocesses das Entsilberungsverfahren eingefügt. Früher wurde dem Schwarzkupfer erst vor dem Garmachen das Silber durch die Operation des Saigerns entzogen. Man schmolz das Schwarzkupfer, welches gewöhnlich für diesen Zweck unvollständig gar gemacht, verblasen und gekörnt (granulirt) wurde, mit Blei zusammen, oder man schmolz die Kupfergranalien mit Glätte und silberarmem Blei nieder (frischen), goss die geschmolzene Metalllegirung in Scheiben und liess diese langsam erkalten, wodurch die Legirung (welche beim raschen Erkalten gleichförmig blieb) in silberhaltiges Blei und bleihaltiges Kupfer sich scheidet, das Blei also dem Kupfer das Silber entzieht. Die Scheiben (Saigerstücke) wurden hierauf zwischen Kohlen so stark erhitzt, dass das leicht schmelzbare silberhaltige Blei von dem schwerer schmelzbaren bleihaltigen Kupfer abfloss (absaigerte). Fig. 187 und 188 zeigen die Einrichtung des Saigerherdes. Die Saigerstücke *D*, Fig. 187, wurden auf die Saigerbänke dicht

Fig. 187.

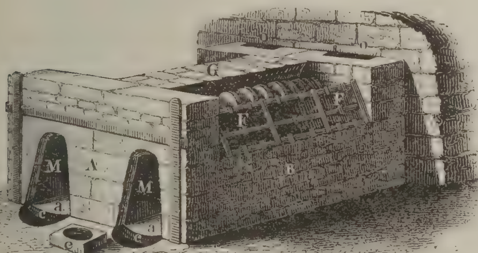
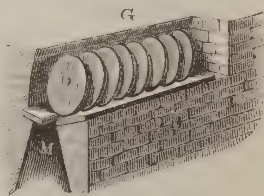


Fig. 188.

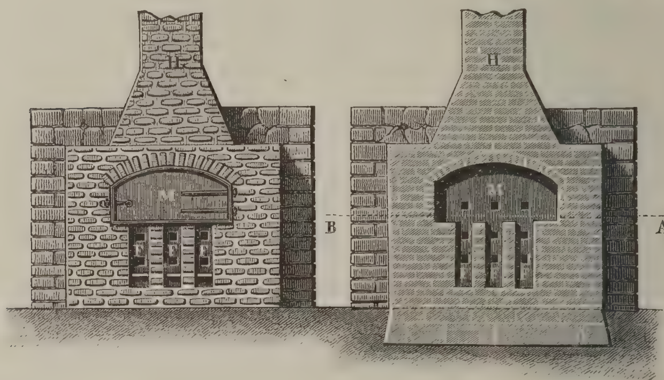


neben einander gestellt, durch dazwischen gesteckte Eisenstücke an der gegenseitigen Berührung gehindert und Raum lassend für die dazwischen zu schüttenden Kohlen. Mittelst schräg angelegter Eisenbleche (Saigerbleche) *FF*, Fig. 187, hielt man diese Kohlen zusammen. Man brachte nun Holz in die Saigergasse *MM*, entzündete dies und dadurch die Kohlen. Das durch die Erhitzung flüssig gewordene silberhaltige Blei tröpfelte durch die Spalte, welche die beiden schrägen Eisenplatten der Saigerbänke zwischen sich liessen, in die Saigergasse, deren mit Eisenplatten oder Steinplatten belegter Boden *aa* nach vorn zu abschüssig und in der Mitte rinnenförmig vertieft war. Das flüssige Blei floss in die Bleigruben *cc*, Fig. 187, aus denen es von Zeit zu Zeit in die Vertiefung *c* geschöpft wurde, worin es zu Broden erstarrte. Aus diesem silberhaltigen Blei wurde durch die Operation des Abtreibens das Silber gewonnen (siehe Blei).

Die rückständigen Kupferscheiben (Kienstöcke) enthielten noch sehr viel Blei; durch ein zweites Absaigern bei Luftzutritt in Oefen, welche den Backöfen glichen, Fig. 189, 190 und 191, entfernte man dies Blei theils im metallischen Zustande, theils zu Glätte oxydirt, die man beide dann bei dem Frischen des verblasenen Schwarzkupfers verwendete. Die hier bleibenden sehr verbogenen Kupferscheiben (die Darrlinge) wurden, wie oben angegeben, gar gemacht.

Wegen des grossen Verlustes, den der Saigerprocess mit sich führt, entzieht man in neuerer Zeit den silberhaltigen Producten des Kupfer-

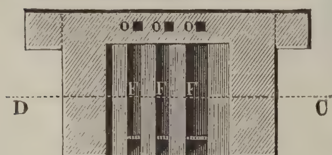
Fig. 189. Fig. 190.



schmelzprocesses (dem Steine) das Silber durch Amalgamation (siehe Silber) und verschiedene Extractionen.

Auf der Ockerhütte wird aus dem beim Steinschmelzen auftretenden speiseartigen, silberreichen Kupferregulus (Königskupfer) das Silber auf die Weise gewonnen, dass man den Regulus nach dem Granuliren auf Kupfervitriol verarbeitet (S. 870).

Fig. 191.



England fabricirt mehr als die Hälfte von allem Kupfer, das in den Handel kommt. England besitzt selbst grosse Kupferminen, aber die grossartigen englischen Kupferwerke verschmelzen auch die Erze Chiles, Perus, Australiens u. s. w. Im Wesentlichen stimmt der englische Kupferhüttenprocess mit dem eben beschriebenen deutschen überein, das heisst, man gewinnt aus den gerösteten Erzen: Stein, Schwarzkupfer und Kupfer, nur werden alle Operationen, vom Erzrösten an bis zum Hammergarmachen, in Flammöfen ausgeführt, in denen man, je nach der Höhe der Schicht Brennmaterial, welche man auf den Rost der Feuerung bringt, und je nachdem man Luft in den Ofen treten lässt oder nicht, bald oxydirend, bald desoxydirend schmelzen kann. Die Verschiedenartigkeit der Erze, welche zur Verhüttung kommen, macht es möglich, die oxydischen Erze bei den Processen als oxydirende (entschwefelnde) Zusätze zu benutzen.

Nachdem die kiesigen Erze auf der Sohle eines sehr grossen Flammofens, Fig. 192, 193, 194, unter häufigem Umharken durch ein oxydi-

rendes Feuer geröstet worden sind, kommen sie zum Schmelzen, unter Zusatz von Schlacken und oxydischen Erzen, in einen ähnlichen, nur

Fig. 192.

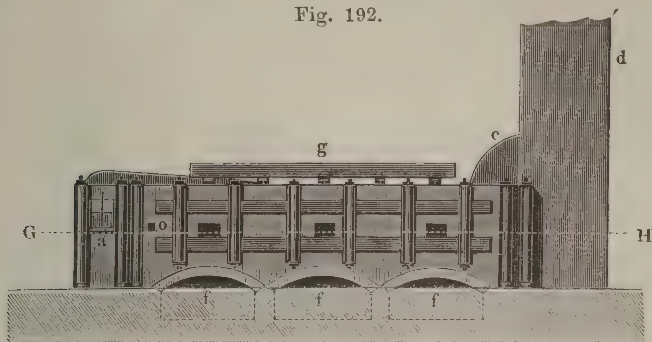


Fig. 193.

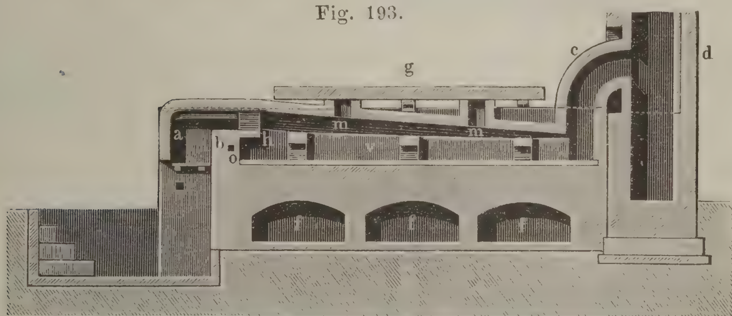
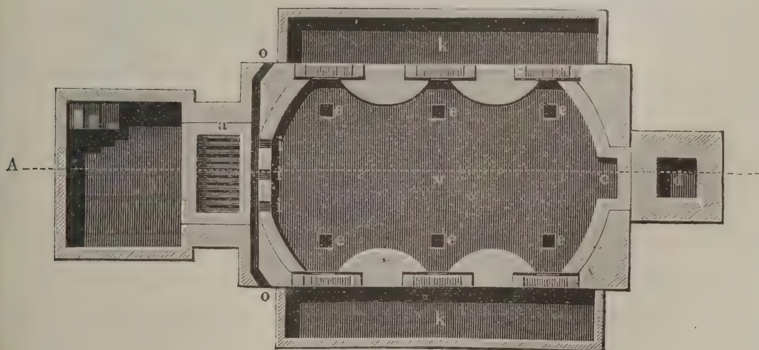


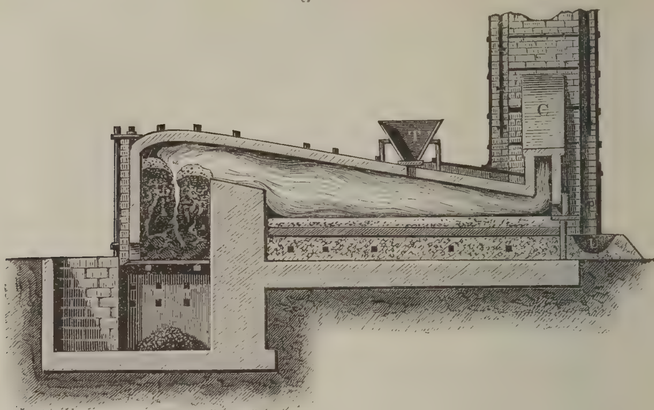
Fig. 194.



kleineren Flammofen, dessen Einrichtung aus Fig. 195 und 196 (a. f. S.) sich ergibt. Durch Wechselwirkung der Oxyde und Sulfurete entweicht schweflige Säure, das Kupfer tritt an den Schwefel, damit den sogenannten Bronzestein bildend, das Eisen geht oxydirt in die Schlacke. Wenn die Reaction beendet ist, wird die zähe Schlacke mittelst einer Harke durch

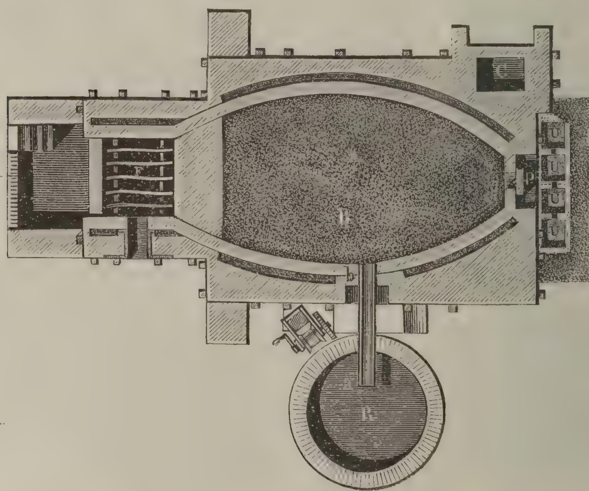
die Thür *p* in die Vertiefung *UU* gezogen, und dann der Stein, welcher sich in der muldenförmigen Vertiefung *B* des Ofens angesammelt hat,

Fig. 195.



durch die Rinne *ab* in den mit Wasser gefüllten Behälter *R* (Fig. 196) in einem dünnen Strahle fliessen gelassen, um ihn zu granuliren, zu körnen.

Fig. 196.



Der erhaltene Stein wird einer neuen und zwar vollständigen Röstung im Flammofen unterworfen, und dann unter Zusatz von reicher Schlacke, Kupferhammerschlag und oxydischen Erzen wieder geschmolzen. Die Reaction beschränkt sich hier vorzüglich auf die Umsetzung des Kupferoxyds und Schwefeleisens zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul, von denen das erstere in den nun reicheren Stein, das letztere in die Schlacke geht. Nachdem die Reaction beendet, lässt man zuerst den Stein, der jetzt weisser Stein genannt wird und aus fast reinem Halb-Schwefelkupfer, Cu_2S,

besteht, in Furchen oder kleine Gräben fliessen, dann wird auch die sehr flüssige Schlacke abgelassen, von der man den kupferreichen Antheil mit oxydischen Erzen besonders zu Stein verschmilzt.

Der gewonnene weisse, kupferreiche Stein wird nun einem sehr langsamen oxydirenden Einschmelzen unterworfen, ähnlich dem Einschmelzen des Roheisens bei dem Frischprocesse. Man bringt die Stücke des zerschlagenen Steins mit schwefelfreien, an Kupferoxyd sehr reichen Erzen auf den Herd eines Flammenofens und regulirt das Feuer so, dass der Stein tropfenweise abschmilzt. Nach dem Einschmelzen, was ungefähr 4 Stunden dauert, erhält man die geschmolzene Masse etwa noch 20 Stunden im Ofen. Der Ueberrest von Schwefel, Antimon, Arsen geht oxydirt weg, der Ueberrest der leichter oxydirbaren Metalle, namentlich des Eisens, Nickels geht in die Schlacke. Es resultirt Rohkupfer (Blasenkupfer) reiner als das Schwarzkupfer vom deutschen Hüttenprocesse, man lässt es, nachdem die Schlacke (das Gekrätz) abgezogen ist, in Vertiefungen in Sand fliessen, wo es zu dünnen Broden erstarrt. Die Schlacke ist reich an Kupferoxydul, sie wird als Zusatz bei dem Steinschmelzen benutzt. Durch gährende, oxydirende Zuschläge, wie Braunstein, Glätte, Salpeter, lässt sich die Arbeit im Ofen bedeutend abkürzen.

Das Raffiniren, Garmachen, des Kupfers geschieht ohne weiteren Zusatz in einem Ofen, der den oben beschriebenen sehr ähnlich ist. Auch die Ausführung der Raffiinirarbeit, das Oxydiren und Polen ist wie bei dem deutschen Processe.

Hydrometallurgische Kupfergewinnung.

Dem vorstehend beschriebenen Kupferhüttenprocesse (dem Schmelzprocesse) ist der Vorwurf gemacht worden, dass er umständlich, kostspielig und weit davon entfernt sei, den ganzen Gehalt der Erze an Kupfer zu liefern. Arme Erze lassen sich bei dem jetzigen Kupferpreise und dem hohen Preise der Holzkohlen danach nicht verhütten, wenn sie nicht gleichzeitig einen erheblichen Gehalt an Silber haben. Man ist daher in neuerer Zeit sehr bemüht gewesen, bessere Methoden der Gewinnung des Kupfers aus den Erzen und besonders aus armen Erzen aufzufinden. Sie bestehen meistens in einer Verbindung des trocknen Weges mit dem nassen Wege, welcher letztere überhaupt den Hütten durch den niederen Preis der Säuren mehr und mehr zugänglich wird, namentlich wenn die chemischen Fabriken den Schwefelgehalt der Erze zur Darstellung von Schwefelsäure benutzen und die bei der Sulfatbereitung erhaltene Salzsäure nicht besser verwenden können.

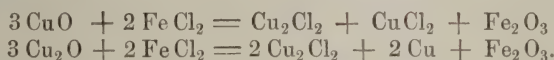
In der Regel ist es nicht möglich, das Kupfer aus den Erzen und Hüttenproducten unmittelbar durch Wasser, Säuren und sonstige Extractionsmittel auszuziehen. Kupferhaltige Schwefelkiese verwandeln sich schon bei Zutritt der Luft, also durch Verwitterung, theilweise in lösliche Vitriole, ein Process, der durch Durchtränkung der Erze mit Chlornatrium, Chlorcalcium und ähnlichen Chlorverbindungen sehr befördert wird, da das sich bildende Eisenchlorür leichter als Eisenvitriol oxydirt wird. Schneller als durch Verwitterung verwandelt man durch Rösten das Kupfer in lösliche Verbindungen. Dies kann entweder oxydirend oder

chlorirend geschehen, d. h. man kann die Erze entweder ohne Weiteres im Flammofen unter Luftzutritt erhitzen oder dieselben vorher mit Kochsalz mengen, wobei das letztere Chlor abgibt. Es wird vorzugsweise letztere Methode, welche, schon früher von Orschall, Longmaid, Maumené empfohlen, namentlich durch Bechi und Haupt ausgearbeitet ist, hauptsächlich in England angewandt (vergl. S. 925). Das Princip derselben besteht darin, durch das Erhitzen der gerösteten Erze mit Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdampf und Kieselsäure Kupferchlorid zu erzeugen, dies durch Wasser auszuziehen und aus der Lösung Kupfer zu fällen. Nach Gruner verfährt man zu Campanne-Vecchie unweit Massa maritima auf folgende Weise. Das aus einem mächtigen Quarzgange im Juragebirge kommende Erz, welches, nachdem die unhaltigen Theile ausgeschlagen sind, $1^3/_4$ bis 2 Proc. Kupfer als Kupferkies mit Eisenkies und etwas Zinkblende enthält, wird in Stücken von $1^1/_2$ bis 2 Zoll Grösse in Haufen auf gewöhnliche Weise geröstet. Jeder Haufen besteht aus 4000 bis 5000 Centner Erz und bedarf zur Röstung 12 bis 15 Tage. Die hinreichend gerösteten Erzstücke werden zerkleinert, die unvollständig gerösteten ausgehalten und bei einer folgenden Röstung zugesetzt. Die Zerkleinerung geschieht durch Trockenpochwerke oder unter senkrecht rollenden Mühlsteinen. Das abgesiebte feine Mehl wird in einem Flamm-Röstofen in Portionen von 40 bis 50 Centner unter ununterbrochenem Rühren geröstet. Sobald die Sulfatisirung beendet ist, was gewöhnlich nach etwa 3 Stunden der Fall, lässt man die Hitze auf Dunkelrothgluth sinken, schlägt 2 bis 3 Proc. Kochsalz zu und rührt 10 bis 12 Minuten ununterbrochen und sehr stark um. Bald darauf ist die Röstung beendet.

Die Operation des Röstens muss so geleitet werden, dass möglichst alles Kupfer in schwefelsaures Kupfer verwandelt und von dem entstehenden Salze möglichst wenig zersetzt wird, dass aber das gleichzeitig entstehende schwefelsaure Eisenoxyd möglichst zersetzt werde. Zur Beförderung der Oxydation der Schwefelmetalle gibt man in der Regel gleich anfangs etwas Salpeter zu. Der Zusatz von Kochsalz soll auf eben angegebene Weise die Bildung von Kupferchlorid aus entstandenem Kupferoxyd veranlassen; Gruner meint indess, dass der Zusatz von Kochsalz nicht wesentlich sei, dass wenigstens durch feuchte schweflige Säure die Sulfatisirung des Kupfers vollständig erreicht werden könne.

Das geröstete Erzmehl wird in hölzernen Filtrirbottichen mit Wasser, schliesslich, wenn nöthig, auch wohl schwefelsäurehaltigem Wasser ausgelaugt und aus der Lauge wird durch Eisen metallisches Kupfer oder durch Kalkmilch Kupferhydroxyd gefällt. Der Fällung durch Kalkmilch soll man der Billigkeit wegen den Vorzug geben. Der Niederschlag wird auf der Sohle eines Flammofens getrocknet, und das grünliche Pulver, welches vorzugsweise aus Kupferhydroxyd (24 Proc. Kupfer) und Gyps besteht, dem gewöhnlichen Schmelz- und Reductionsprocesse unterworfen. Man erhält erst einen reichen Stein (wegen des Gypses), dieser gibt dann geröstet und verschmolzen Schwarzkupfer. Ist Silber in den Erzen vorhanden, so geht dies beim Auslaugen des gerösteten Erzes ebenfalls in Lösung (als Chlorsilber oder schwefelsaures Silber) und kann durch Kupfer gefällt werden. (Siehe bei Silber die Gewinnung des Silbers durch das Extractionsverfahren.)

Die Verbindung der Chlorirung auf nassem und auf trocknem Wege ist von Schaffner sehr empfohlen worden. Das Erzmehl wird mit Salzsäure oder Eisenchlorür haltenden Cementationsmutterlaugen durchtränkt, etwa 14 Tage an der Luft liegen gelassen und dann bei mässiger Temperatur abgeröstet. Die vorhandenen Eisenverbindungen verlieren schon vor Glühhitze Wasser und Chlor unter Entwickelung von Salzsäure und gehen in basische Verbindungen über, die selbst in verdünnten Säuren unlöslich sind, so dass beim Auslaugen fast eisenfreie Lösungen erhalten werden. Ein sehr wichtiges Verfahren ferner ist das von J. Ferentschik auf der Stefanshütte in Oberungarn eingeführte, welches in neuerer Zeit (1869) durch Sterry Hunt und Douglas in Amerika weiter verbessert worden ist und in Chile und Nord-Carolina Eingang gefunden hat. Die vorher oxydirend gerösteten und zerkleinerten Erze werden nach diesem Verfahren mit einer wässerigen Lösung von Eisenchlorür und Kochsalz unter Erwärmen behandelt und dadurch alles vorhandene Kupferoxyd und Kupferoxydul als Kupferchlorid oder Kupferchlorür in Lösung gebracht. Das Eisenchlorür wird dabei in Eisenoxyd übergeführt:



$$3\,CuO + 2\,FeCl_2 = Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + Fe_2O_3$$
$$3\,Cu_2O + 2\,FeCl_2 = 2\,Cu_2Cl_2 + 2\,Cu + Fe_2O_3.$$

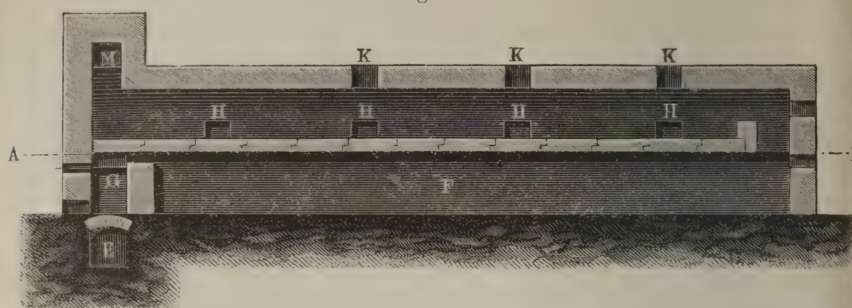
Das Kupferchlorür, das zwar in Wasser nicht löslich ist, löst sich leicht in der Kochsalzlösung, und das abgeschiedene metallische Kupfer wird durch das vorhandene Kupferchlorid durch Ueberführung in Chlorür in Lösung gebracht. Die heisse, die Kupferchloride enthaltende Flüssigkeit wird durch Kupfergranalien filtrirt, um vorhandenes Kupferchlorid in Chlorür überzuführen (da dies nur die Hälfte Eisen zur Ausfällung braucht), der Erzrückstand nochmals mit etwas heisser Extractionslauge ausgewaschen und dann mit Eisen gefällt.

Auf nassem Wege wird auch in neuerer Zeit das Kupfer der Kiese, welche zur Erzeugung von schwefliger Säure bei der Schwefelsäurefabrikation geröstet werden, namentlich in England gewonnen. Diese Kiese enthalten nur etwa 3 Proc. Kupfer, dessen Gewinnung nach der Ausschmelzmethode sich nicht lohnte. Nachdem schon früher von J. und W. Allen, später von Gossage, Russel, Pattinson Versuche zur Kupferextraction dieser Kiese gemacht waren, ist in neuerer Zeit dieser Betrieb nach der Methode von Longmaid und Henderson im grossartigen Maassstabe ausgeführt. Das Princip derselben ist sehr einfach. Die gerösteten Kiese, welche hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen, werden mit 12 bis 15 Proc. grobgemahlenem Steinsalze gemischt und calcinirt, wobei Kupferchlorid entsteht, das mit Wasser ausgezogen wird, worauf man aus der Lösung das Kupfer durch Eisen fällt.

Das Rösten geschieht bei Dunkelrothgluth in einem Flamm- oder Muffelofen. Die gerösteten Kiese müssen etwa $1/2$ Proc. mehr Schwefel als Kupfer enthalten; ist dies nicht der Fall, so setzt man die erforderliche Menge von ungeröstetem Kies zu. Da sich während des Röstens neben Chlor, Salzsäure und Dämpfen von Eisenchlorid auch solche von Kupferchlorid bilden, so werden die abziehenden Dämpfe durch einen Condensationsthurm geleitet, in dem Wasser herabfliesst. Die sehr zweckmässigen Gasflammöfen, wie sie auf den Werken von Phillips zu Widness an-

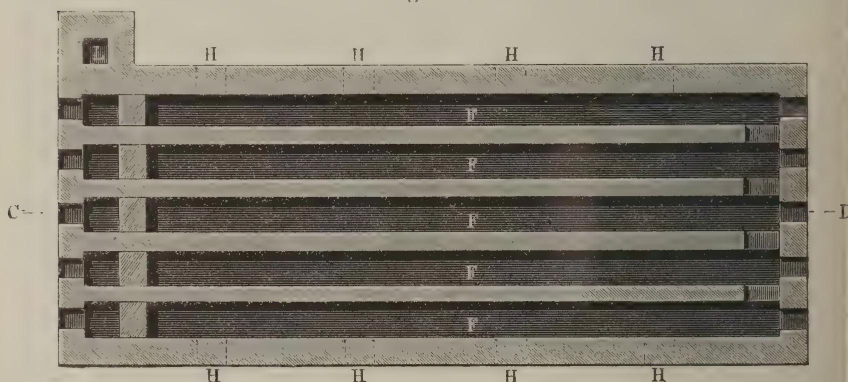
gewandt werden, sind in den Figuren 197, 198, 199 und 200 abgebildet. Das Gas wird in ausserhalb der Rösthütte gelegenen Generatoren er-

Fig. 197.



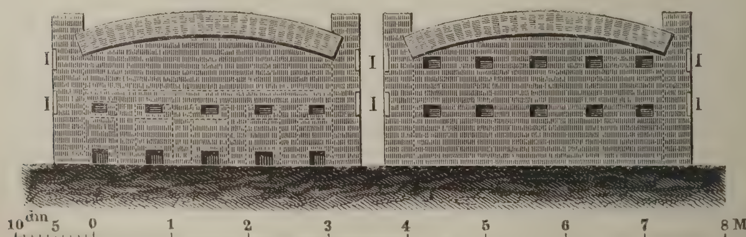
zeugt und strömt aus dem Hauptcanale in einen der Breite des betreffenden Ofens entsprechenden Quercanal E, gelangt durch die mittelst Schie-

Fig. 198.



ber G regulirbaren Canäle nach den Zügen F unter die Sohle des Ofens und von da über das Röstgut weg nach der Abzugsöffnung M und dem

Fig. 199. Fig. 200.



Schornsteine L. Die zwei Reihen von Oeffnungen zur Zuführung der Verbrennungsluft zeigen die Figuren 199 und 200. H sind Arbeits-

öffnungen, *K* Chargiröffnungen, *I* Verankerungsplatte. Jeder Ofen fasst 2250 kg Erz. Ausser diesen und Muffelöfen werden auch mechanische Rostöfen mit rotirendem Herd angewandt, z. B. auf dem grössten Extractionswerke der Bede Metal Works zu Jarrow. Das Auslaugen nach vollendeter Röstung geschieht drei Mal mit warmem Wasser oder früheren Laugen, dann sechs Mal mit den schwachen Säuren aus den Cokesthürmen. Die ersten drei gesondert gehaltenen Laugen liefern beim Ausfällen ein reines, schön roth aussehendes Kupfer, die übrigen ein unreines, oft ganz dunkel gefärbtes Product. Die Rückstände (*purple ore* oder *blue billy*) dienen in den Eisenhütten theils zum Ausfüttern der Puddelöfen, theils werden sie, mit guten Erzen gemengt, im Hochofen verschmolzen. Das Ausfällen geschieht meistens mit Eisenabfällen oder mit dem aus extrahirten Erzen dargestellten Eisenschwamm, in neuerer Zeit auch durch Schwefelwasserstoff. Dies Gas wird zweckmässig durch Zersetzung von Schwefelnatrium mittelst Kohlensäure dargestellt, wobei Soda als Nebenproduct gewonnen wird (Gibb und Gelstharp). Das Schwefelnatrium wird durch Reduction des in den entkupferten Laugen enthaltenen schwefelsauren Natriums gewonnen.

Zur Bestimmung und Scheidung des Kupfers.

Das Kupfer kann als Oxyd, als Metall oder als Sulfür gewogen werden. Hinterlässt eine Verbindung beim Glühen Kupferoxyd, so wird das Kupfer auf diese einfachste Weise bestimmt. 100 Kupferoxyd entsprechen 79·87 Kupfer.

Aus Lösungen, welche ein in Wasser lösliches Kupferoxydsalz enthalten, z. B. salpetersaures oder schwefelsaures Kupfer oder Kupferchlorid, wie sie bei Analysen gewöhnlich vorkommen, fällt man durch Natronlauge Kupferoxyd. Die zu fällende Lösung wird stark verdünnt, zum Sieden erhitzt und derselben dann Natronlauge bis zur deutlich bemerkbaren alkalischen Reaction zugegeben. Der entstandene schwarzbraune Niederschlag von Kupferoxyd wird auf einem Filter gesammelt, auf das Sorgfältigste mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Glühen kann in einem Platintiegel ausgeführt werden. Man schüttet in den Tiegel den Antheil des Oxyds, welcher sich von dem Filter abnehmen lässt, legt das Filter mit dem Reste des Oxyds oben auf und erhitzt dann den Tiegel sehr allmälig, zuletzt schräg liegend unter Luftzutritt, bis zur vollständigen Veraschung des Papiers. Die geringe Menge Kupferoxydul, welche durch Einwirkung der Papierkohle auf das Kupferoxyd entstehen kann, wird auf diese Weise schliesslich wieder in Oxyd umgewandelt. Besonders wenn die mit Natronlauge zu fällende Kupferlösung nicht hinreichend verdünnt ist, setzt sich ein Theil des ausgeschiedenen Kupferoxyds als brauner Ueberzug sehr fest an die Gefässwand an. Man muss dann, nachdem der Inhalt des Gefässes nach und nach auf das Filter gebracht worden ist, das anhaftende Oxyd in ein wenig Salpetersäure lösen, die Lösung verdünnen, erhitzen und mit Natronlauge fällen. Das Oxyd scheidet sich jetzt, wegen starker Verdünnung der Flüssigkeit, in Flocken aus; man bringt dieselben zu dem

übrigen Oxyde auf das Filter. Es ist unzweckmässig, aus der Kupferoxydlösung durch Natronlauge in der Kälte Oxydhydrat zu fällen und dies dann, durch Erhitzen der Flüssigkeit, in Oxyd umzuwandeln.

Das Kupfer wird aus den sauren Lösungen seiner Salze durch Schwefelwasserstoff vollständig als Schwefelkupfer gefällt. Man leitet durch die verdünnte saure Lösung so lange Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe, nachdem sie umgerührt ist, und nachdem man die darüber stehende Luft durch Einblasen entfernt hat, noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Der schwarzbraune Niederschlag von Schwefelkupfer wird dann sogleich auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgesüsst, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt ist. Er oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Man legt das Filter mit dem feuchten Niederschlage einige Minuten lang auf oft zu wechselnde Lagen von Fliesspapier, um es möglichst von Feuchtigkeit zu befreien, dann bringt man es, zum Trocknen, in einem Porcellanschälchen in den Trockenschrank. Auf Papier trocknend, würde sich die durch Oxydation entstehende Lösung von schwefelsaurem Kupfer in das Papier hineinziehen. Nach hinreichendem Trocknen schüttet man denjenigen Theil des Schwefelkupfers, welcher von dem Filter abgenommen werden kann, in ein Becherglas, das Filter mit dem Reste des Schwefelkupfers röstet man in einem Porcellantiegel bis zur Veraschung des Papiers, und gibt dann den Tiegelinhalt ebenfalls in das Becherglas. Durch Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure und Salzsäure und Digeriren, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint, wird nun aus dem Schwefelkupfer eine Kupferoxydsalzlösung erhalten, aus welcher man, nach hinreichender Verdünnung, durch Natronlauge Kupferoxyd fällt, wie es oben beschrieben ist. (In Betreff der Scheidung des Kupfers von Zink durch Schwefelwasserstoff siehe S. 821.)

Statt das Schwefelkupfer in Kupferoxyd überzuführen, kann man es auch als Halb-Schwefelkupfer wägen. Man glüht dazu den getrockneten Niederschlag sammt der Filterasche und etwas reinem Schwefel in einem gewogenen Porcellantiegel im Wasserstoffstrome stark (S. 820), am besten auf dem Gasgebläse (H. Rose). Glüht man den Niederschlag anstatt im Wasserstoffstrome im bedeckten Porcellantiegel unter zeitweiligem Zutritt von Luft, so entsteht die Verbindung Cu_2S, CuO, die genau so viel Kupfer enthält als Cu_2S. Diese Methode ist aber nicht ganz so genau als die vorhergehende (Ulrici[1]).

Sehr bequem ist in vielen Fällen die Abscheidung des Kupfers im metallischen Zustande.

Kerl, Mohr und Fresenius[2]) wenden mit sehr gutem Erfolge die schon von Pfaff empfohlene Fällung des Kupfers durch Eisen (Kerl) oder durch Zink (Mohr, Fresenius) an, die statthaft ist, sobald sich nicht andere durch Eisen oder Zink fällbare Metalle in der Kupferlösung finden. Die Lösung muss frei sein von Salpetersäure, eventuell durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder Salzsäure, auch wohl durch Erhitzen mit reinem Eisenvitriol von dieser Säure befreit werden. Man bringt die Lösung in ein Schälchen, Becherglas oder einen Porcellantiegel und

---

[1]) J. pr. Chem. 107, 110. — [2]) Kerl, Dingl. pol. J. 131, 234; Fr. Mohr, Ann. Chem. Pharm. 46, 215; Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse.

wirft nach und nach in dieselbe kleine Stückchen von Zink, das in Salzsäure ohne Rückstand löslich sein muss, bis zur vollständigen Abscheidung des Kupfers, welche durch Schwefelwasserstoffwasser in einem auf einen Porcellanteller gebrachten Tropfen der Flüssigkeit erkannt wird. Die Lösung muss bei der Fällung des Kupfers so sauer sein, dass sich das Zink unter mässiger Entwickelung von Wasserstoffgas löst. Das Kupfer scheidet sich als rothe, schwammige Masse aus. Nach beendeter Ausscheidung untersucht man mittelst eines Glasstäbchens, ob noch harte Stücke von Zink vorhanden sind, wäre dies der Fall, so erwärmt man mit verdünnter Salzsäure, so lange noch Entwickelung von Wasserstoffgas stattfindet. Die entstandene Lösung von Zinksalz lässt sich leicht mit einer Saugpipette abheben und das Kupfer in dem Gefässe durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser und Absaugen der Flüssigkeit, zuletzt durch Streifen Fliesspapier, auswaschen. Es wird dann schnell getrocknet und gewogen. Statt des oft nicht ganz reinen Zinks kann man auch Cadmium anwenden [1]).

Wird die Fällung des Kupfers durch Zink oder Cadmium in einer Platinschale ausgeführt, wie es Fresenius anräth, so erfolgt sie rascher und das Kupfer lagert sich fest auf der Schale ab, die man deshalb vorher zu wägen hat.

Sind in einer Kupferlösung neben Kupfer noch andere durch Zink fällbare Metalle vorhanden, welche sich durch Ammoniak fällen lassen, z. B. Blei, Wismuth, so bewerkstelligt man deren Fällung durch ein Uebermaass von Ammoniakflüssigkeit und fällt dann aus der blauen ammoniakalischen Lösung das Kupfer durch feingeschabtes Zink, was bei mässigem Erwärmen ziemlich rasch geht. Arsen, zu Arsensäure oxydirt, kann zuvor aus der ammoniakalischen Lösung durch schwefelsaures Magnesium als arsensaures Magnesium-Ammonium gefällt werden (Fleitmann, a. a. O.). — Levol hat vorgeschlagen, das Kupfer in einer solchen ammoniakalischen Lösung auf die Weise zu bestimmen, dass man eine gewogene Menge Kupferblech in dieselbe bringt und bei Ausschluss der Luft bis zur Entfärbung digerirt, das heisst, bis zu vollständiger Desoxydation zu Kupferoxydul. Der Gewichtsverlust des Kupferbleches entspricht der Menge des Kupfers, welche in der Flüssigkeit vorhanden war. Das Verfahren nimmt mehrere Tage in Anspruch. — Anstatt durch Zink oder Cadmium kann man das Kupfer auch sehr zweckmässig durch den galvanischen Strom ausfällen, wobei das Resultat nicht nur unabhängig von der genügenden Reinheit des Zinks und Cadmiums ist, sondern auch als compacter, leicht auszuwaschender Niederschlag erhalten wird. Das Verfahren wird namentlich in den Kupferhüttenwerken angewandt, ist deshalb schon S. 905 bei dem Probiren der Kupfererze beschrieben worden.

Von den Alkalien, alkalischen Erden und den Metallen der Magnesiumgruppe (auch von vielen anderen Metallen, wie Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom, Uran) lässt sich das Kupfer durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung trennen, aber natürlich nicht vom Cadmium, weil dies ebenfalls von Schwefelwasserstoff gefällt wird. Auch von der Phosphorsäure und Borsäure ist das Kupferoxyd auf diese Weise zu trennen. Gibt man zu einer Lösung, welche Cadmiumoxyd oder Kupferoxyd

---

[1]) J. pr. Chem. 96, 259.

enthält, kohlensaures Ammonium im Uebermaasse, so resultirt ebenfalls eine blaue ammoniakalische Kupferoxydlösung, und kohlensaures Cadmium bleibt ungelöst. Eine geringe Menge desselben geht mit in Lösung, scheidet sich aber aus, wenn die Lösung einige Zeit an der Luft steht.

Nach Haidlen und Fresenius kann die Trennung des Kupferoxyds von Cadmiumoxyd genauer mittelst Cyankalium bewerkstelligt werden. Man gibt zu der Auflösung der Oxyde Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, und leitet in die Lösung, welche Cyankupferkalium und Cyancadmiumkalium enthält, Schwefelwasserstoffgas. Das Cadmium wird als Schwefelcadmium vollständig gefällt, das Kupfer bleibt in Lösung, wenn man das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen austreibt und noch etwas Cyankalium zufügt. Man kocht dann die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung mit Salzsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, bis alle Cyanwasserstoffsäure verjagt ist, und fällt hierauf durch Natronlauge das Kupferoxyd (H. Rose).

Sehr zweckmässig ist die von Rivot[1]) angegebene Trennung der beiden Metalle vermittelst schwefliger Säure und Rhodankalium. Das Kupfer wird dadurch als weisses Kupferrhodanür vollständig ausgefällt, während das Cadmium in Lösung bleibt. Die von Salpetersäure und freiem Chlor möglichst freie und nahezu neutrale Lösung wird mit schwefliger Säure in hinreichender Menge und mit einer Auflösung von Rhodankalium in möglichst geringem Ueberschusse versetzt. Das gefällte Kupferrhodanür wird nach dem Absetzen abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen mit reinem Schwefel im Wasserstoffstrome in Kupfersulfür übergeführt. Es kann jedoch auch auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen werden. Aus dem Filtrate wird das Cadmium als Schwefelcadmium gefällt.

Nach A. W. Hofmann[2]) kann man Cadmium und Kupfer in der Weise trennen, dass man die ausgewaschenen, gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure, 5 Thle. Wasser) kocht und nach einiger Zeit filtrirt. Das ungelöst gebliebene Schwefelkupfer bleibt dann zurück, während alles Cadmium in Lösung enthalten ist. Von Arsen, Antimon und Zinn, welche wie Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, deren Schwefelmetalle aber in Schwefelalkalien löslich sind, trennt man das Kupfer am besten, indem man die gefällten Schwefelmetalle mit Schwefelnatrium behandelt. Das Schwefelkupfer bleibt dabei vollständig zurück; Schwefelammonium wird weniger gut angewandt, da Schwefelkupfer in diesem spurenweise löslich ist.

Zur Scheidung und quantitativen Bestimmung des Kupferoxyds und Kupferoxyduls, wenn beide Oxyde gleichzeitig vorkommen, kann man sich, nach H. Rose, des kohlensauren Baryums bedienen. Man stellt sich bei möglichstem Ausschlusse der Luft eine Lösung dar und digerirt dieselbe mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem kohlensaurem Baryum, ebenfalls bei möglichst abgehaltener Luft. Das Kupferoxyd wird als Hydrat gefällt, das Kupferoxydul wird nicht gefällt. Sehr leicht und bequem lässt sich die Menge des Kupferoxyduls in der Lösung auch volumetrisch ermitteln (siehe unten).

---

[1]) Compt. rend. **38**, 868; J. pr. Chem. **62**, 252. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 286.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Kupfers sind eine Reihe von Methoden vorgeschlagen.

Versetzt man eine ammoniakalische Kupferoxydlösung mit Cyankalium, so verschwindet die lasurblaue Farbe, indem sich das Doppelsalz $Cu_2Cy_2, 2NH_4Cl$ und Kalihydrat bilden und das ausgeschiedene Cyanmolecül mit dem Ammoniak Harnstoff, oxalsauren Harnstoff, Cyanammonium und ameisensaures Ammonium bildet (Liebig). Auf diese Erscheinung wurde schon 1851 von Parkes[1]) eine rasch ausführbare Kupferbestimmungsmethode gegründet, welche jedoch, da die Menge und Concentration des Ammoniaks und die Gegenwart gewisser Metalle (namentlich Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Silber, Arsen) auf den Eintritt der Entfärbung einen Einfluss ausübt, keine übereinstimmende Resultate lieferte. Etwas bessere Resultate gab die Modification von Fleck[2]), sehr gute die Modification von Steinbeck[3]), welche zur Bestimmung des Kupfergehaltes der Mansfelder Schiefer angewandt wird und von der Mansfelder Ober-Berg- und Hütten-Direction prämiirt worden ist. Es wird danach aus der salzsauren Lösung, die durch Ausziehen von 5 g des gepulverten Erzes mit 40 bis 50 ccm roher Salzsäure von 1·16 specifischem Gewichte und 6 ccm Normalsalpetersäure von 1·12 specifischem Gewichte erhalten ist, durch in Berührung mit Platin befindliches Zink das Kupfer zunächst metallisch ausgefällt, dann ausgewaschen, in einer bestimmten Menge von Normalsalpetersäure (8 ccm) gelöst, eine bestimmte Menge von Ammoniak (10 ccm, aus 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 0·93 specifischem Gewicht und 2 Vol. Wasser erhalten) hinzugefügt und mit einer titrirten Lösung von Cyankalium bis zur Entfärbung versetzt. Die Cyankaliumlösung wird so gestellt, dass 1 ccm derselben 0·005 g Cu anzeigt; bei Anwendung von 5 g Probesubstanz entspricht dann jedes Cubikcentimeter verbrauchter Titerflüssigkeit 0·1 Proc. Kupfer. Es ist nothwendig, reines Cyankalium anzuwenden und den Titer allwöchentlich zu controliren. Wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Kupfer rasch zu bestimmen, so ist eine im Laboratorium von Fresenius von de Haen[4]) ausgearbeitete Methode sehr anwendbar. Sie beruht auf der bekannten Thatsache, dass wenn ein gelöstes Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt wird, sich Kupferjodür und freies Jod ausscheiden, welches letztere, wenn genügend Jodkalium vorhanden ist, gelöst bleibt. Aus der Bestimmung der abgeschiedenen Menge Jod erfährt man die Menge des Kupfers, da 1 Aeq. Jod 2 Aeq. Kupfer entspricht. Zur Ausführung bringt man 10 ccm der das Kupfer als schwefelsaures Salz enthaltenden und auf ein bestimmtes Volum gebrachten Lösung zu 10 ccm Jodkaliumlösung (1 Thl. Jodkalium in 10 Thln. Wasser gelöst), welche sich in einer Stöpselflasche befinden, mischt, lässt 10 Minuten stehen und titrirt das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure oder mit unterschwefligsaurem Natrium.

Auch mit Schwefelnatrium lässt sich das Kupfer, ähnlich wie das Zink, titriren. Pelouze liess zu der blauen ammoniakalischen Lösung so viel Schwefelnatrium bei 60 bis 80⁰ hinzutropfen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwunden war, wobei der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung $5CuS + CuO$ besitzt (S. 899). Künzel[5]) fällt in

---

[1]) Mining. J. 1851. — [2]) Pol. Centralbl. 1859, 1313. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 5, 403. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 91, 237. — [5]) J. pr. Chem. 88, 486.

59*

der Siedhitze, wobei sich das Oxysulfid rasch absetzt, und erkennt die vollendete Ausfällung des Kupfers daran, dass die Flüssigkeit frisch gefälltes wasserhaltiges Schwefelzink nicht mehr braun färbt. Die Schwefelnatriumlösung wird auf eine Kupferlösung, die 10 g Kupfer im Liter enthält, so eingestellt, dass 1 ccm etwa 0·01 g Kupfer enthält. Mohr[1]) fällt in der Kälte, wobei Schwefelkupfer ausgeschieden wird, und ermittelt den beginnenden Ueberschuss des Schwefelnatriums durch alkalische Bleilösung. Auch durch Zusatz von Zinnchlorür zu einer Kupferlösung bis zur eintretenden Entfärbung lässt sich das Kupfer nach Fr. Weil[2]) bestimmen. Derselbe bereitet die Zinnchlorürlösung durch Auflösen von 6 g Zinn (Stanniol) in 200 ccm heisser Salzsäure und Verdünnen mit ausgekochtem Wasser bis zum Liter, die Kupferlösung, auf welche die Zinnchlorürlösung vor jedem Versuche eingestellt werden muss, durch Auflösen von 7·867 g zerriebenem und zwischen Löschpapier gepresstem Kupfervitriol, welche 2 g Kupfer enthalten, zum halben Liter. 25 ccm der Kupferlösung (0·1 g Cu) werden in einen etwa 100 ccm fassenden Kolben aus farblosem Glase gebracht, 5 ccm reine concentrirte Salzsäure hinzugefügt, bis zum gelinden Sieden erhitzt und anfangs rasch, zuletzt tropfenweise Zinnchlorürlösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit so farblos wie destillirtes Wasser erscheint. Auch auf neuen Zusatz von 5 ccm Salzsäure muss die Flüssigkeit farblos bleiben; im anderen Falle setzt man noch einige Tropfen der Zinnchlorürlösung hinzu.

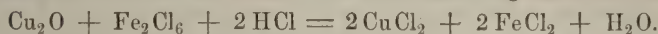
Pelouze hatte vorgeschlagen, das Kupfer aus der Menge von Traubenzucker zu berechnen, welche eine kupferoxydhaltige Lösung bedarf, um daraus das Kupfer als Kupferoxydul abzuscheiden. Es wurden indess auf diesem Wege keine genauen und übereinstimmenden Resultate erzielt. — Schwarz hat nun aber auf diese Ausscheidung des Kupfers als Oxydul durch Zucker eine genaue und einfache Kupferbestimmung gegründet. Man fällt das Kupfer als Oxydul, löst dies in saurem Eisenchlorid, wodurch eine dem Kupferoxydul entsprechende Menge Eisenchlorür gebildet wird und bestimmt die Menge des gebildeten Eisenchlorürs durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kalium, also nach dem Verfahren von Marguerite.

Das praktische Verfahren ist folgendes. Die abgewogene Kupferverbindung oder kupferhaltige Substanz wird in Wasser oder Salpetersäure gelöst, die Lösung in eine ziemlich geräumige Porcellanschale oder Platinschale gebracht und in der Kälte mit einer Lösung von neutralem weinsaurem Kalium und Aetzkali im Ueberschusse versetzt. Die so erhaltene tief blaue Flüssigkeit wird mit einer Lösung von Traubenzucker (Stärkezucker oder Honig) in hinreichender Menge vermischt und im Wasserbade auf 80° bis 90° C. erhitzt bis zur vollständigen Abscheidung des Kupfers als Oxydul, das heisst, bis die über dem Oxydule stehende Flüssigkeit am Rande der Schale eine braune Farbe zeigt. Nachdem sich das Oxydul etwas abgesetzt hat, sammelt man dasselbe auf einem mit heissem Wasser genetzten Filter und wäscht es so lange aus, bis das Waschwasser farblos abfliesst. Man bringt dann das noch nasse Filter in die zur Fällung benutzte Schale zurück, welche man deshalb auch nicht ängstlich von

---

[1]) Lehrbuch der Titrirmeth. 3. Aufl., S. 429. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 9, 297.

dem an den Wänden festsitzenden Oxydule zu reinigen braucht, und übergiesst es mit ungefähr 10 ccm einer concentrirten Eisenchloridlösung (wenn man etwa 1 g Kupfer zu bestimmen hat) und eben so viel oder noch einmal so viel concentrirter Salzsäure, und bringt die Schale auf das Wasserbad zurück. Es erfolgt nun die Umsetzung nach der Gleichung:



$$Cu_2O + Fe_2Cl_6 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_2 + H_2O.$$

Wenn man, durch Zerreissen des Filters mit einem Glasstabe und fleissiges Umrühren, dafür sorgt, dass das anfangs entstehende Kupferchlorür in der Flüssigkeit vertheilt wird, so ist die Umsetzung in höchstens 5 Minuten beendet. Die dann schön grün gewordene Flüssigkeit filtrirt man von dem Papiere durch ein mit heissem Wasser wohl genässtes Filter in einen geräumigen Kolben oder eine geräumige Digerirflasche aus weissem Glase und wäscht mit heissem Wasser gut nach. Man bestimmt nun schliesslich in dem Filtrate, nachdem dasselbe durch Abkühlen oder Zugeben von kaltem Wasser auf ungefähr 30° C. gebracht ist, das Eisenchlorür nach der Marguerite'schen Methode. Für jedes Aequivalent gefundenes Eisen wird 1 Aeq. Kupfer in Anrechnung gebracht. F. Mohr löst das wie oben ausgeschiedene Kupferoxydul in Kochsalz und Salzsäure und titrirt das gelöste Kupferchlorür direct mit übermangansaurem Kalium, Terreil reducirt die ammoniakalische Kupferlösung mit schwefligsaurem Natrium, zerstört den Ueberschuss des letzteren durch Kochen mit Salzsäure und titrirt mit Chamäleon bis zum Eintreten einer bläulich rothen Färbung.

Legirungen des Kupfers.

Es ist mehrfach erwähnt worden, dass man reines Kupfer zu Gusswaaren nicht verwendet, weil das gegossene Kupfer voller Höhlungen ist. Durch Legiren mit verschiedenen anderen Metallen, namentlich mit Zink und Zinn, verliert das Kupfer diese seiner Giessbarkeit nachtheilige Eigenschaft, und da diese Legirungen eine grössere Härte haben, sich weniger leicht oxydiren, zum Theil auch eine schönere Farbe als das Kupfer besitzen und klingend sind, so werden dieselben sehr häufig benutzt. Die mehr oder weniger dunkel goldgelben und rothgelben Legirungen, welche unter den Namen gelbes oder gewöhnliches Messing, rothes Messing oder Rothmessing (Rothguss, Similor, Tomback) vorkommen, das Rauschgold, das unächte Blattgold, das helle Bronzepulver u. s. w., bestehen im Wesentlichen aus Kupfer und Zink. Das Kanonenmetall, das Glockenmetall, das Spiegelmetall und die Bronze der Alten sind Legirungen von Kupfer und Zinn; die neueren Bronzen enthalten Kupfer, Zink und Zinn. Die Legirung mit Zink und Nickel stellt das bekannte Neusilber oder Argentan dar.

Ueber die Legirungen des Kupfers mit Zink, welche die verschiedenen Arten Messing liefern, hat Karsten interessante Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass die hellgelbe Legirung, das gewöhnliche Messing, im Allgemeinen aus 71·5 Kupfer und 28·5 Zink besteht (Zn_2Cu_5) [1];

[1] Ein schön krystallisirtes Messing hatte nach Bauer die Zusammensetzung $ZnCu_3$ (74·31 Cu, 25·34 Zn). Dingl. pol. J. 200, 287.

die rothgelbe Legirung, das Rothmessing (Tomback) aber auf 84·5 Kupfer 15·5 Zink enthält ($ZnCu_5$). Beide Legirungen sind sehr dehnbar. Die dunklere Farbe der letzteren Legirung ist, wie man sieht, durch den grösseren Gehalt an Kupfer bedingt, aber dies gilt nicht für alle Verhältnisse des Kupfers zum Zink, da in dem Falle, wo die Menge des Zinks grösser genommen wird als zu gelbem Messing, die Legirung wieder mehr roth, aber dabei so spröde wird, dass sie nicht verarbeitet werden kann. Nach Karsten ist die Legirung aus gleichen Theilen Kupfer und Zink weit mehr roth, als die Legirung aus 4 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zink.

Hiermit stimmen im Wesentlichen auch die Versuche von Mallet[1]) überein, deren Resultate im Auszuge in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Kupfer	Zink	Atome Kupfer	Atome Zink	Specif. Gewicht	Farbe der Legirung	Bruch	Bemerkungen
90·7	9·3	10	1	8·605	röthlichgelb	grobkrystallinisch	Einige bei hoher Temperatur hämmerbar
89·8	10·2	9	1	8·607	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
88·6	11·4	8	1	8·633	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
87·3	12·7	7	1	8·587	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
85·4	14·6	6	1	8·591	gelblichroth	feinfaserig	
83·0	17·0	5	1	8·415	gelblichroth	feinkrystallinisch	Prinzmetall
79·6	20·4	4	1	8·448	gelblichroth	feinkrystallinisch	Gewalztes Messingblech
74·6	25·4	3	1	8·397	blassgelb	feinkrystallinisch	Engl. Messing
66·2	33·8	2	1	8·229	hochgelb	feinkrystallinisch	Deutsches Messing
49·5	50·5	1	1	8·230	hochgelb	grobkrystallinisch	Deutsch. Mesg. f. Uhrmacher
32·8	67·2	1	2	8·283	dunkelgelb	grobkrystallinisch	Sehr spröde
31·5	68·5	8	17	7·721	silberweiss	muschlig	
30·4	69·6	8	18	7·836	silberweiss	blasig muschlig	
29·1	70·9	8	19	8·019	silberweiss	muschlig	

Mit der Steigerung des Zinkgehalts vergrössern sich im Allgemeinen die Härte und die Schmelzbarkeit, während damit das specifische Gewicht und die Hämmerbarkeit sich vermindern. Deshalb kann man Messing zum Löthen von Kupfer verwenden.

Von Guettier[2]) sind ebenfalls Untersuchungen über die Beschaffenheit der Legirungen von Kupfer und Zink angestellt worden, deren Resultate im Auszuge hier folgen.

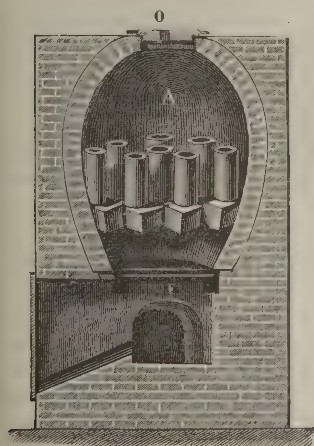
[1]) Dingl. pol. J. 85, 378. — [2]) Dingl. pol. J. 114, 203.

Kupfer	Zink	Farbe, polirt	Bruch	Bemerkungen
90	10	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern, leicht zu brechen
88	12	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern
86	14	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern
84	16	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern
80	20	dunkelgelb	grobkörnig	sehr hämmerbar
75	25	gelb	dichtkörnig	sehr hämmerbar
65	35	hellgrüngelb	blätterig krystallinisch	sehr hämmerbar

Die Härte der Legirungen von Kupfer und Zink haben Cahours und Johnson nach einem eigenthümlichen Verfahren geprüft[1]). Die Härte erhebt sich mit steigendem Zinkgehalt bis zum Doppelten der Härte des Kupfers, jedoch sind die Legirungen von über 50 Proc. Zinkgehalt ganz spröde.

Ueber das schmiedbare Messing, welches zuerst aus England zu uns kam, liegen zahlreiche Versuche vor. Eine englische Probe bestand aus 65 Kupfer und 35 Zink. Macht in Hannover erhielt eine Legirung, welche das englische Fabrikat noch an Schmiedbarkeit übertraf, aus 60 Kupfer und 40 Zink. Elsner[2]) fand in dem englischen *Yellow metal* 60·16 Kupfer, 39·71 Zink. Ein aus 3 Thln. Kupfer und 2 Thln. Zink, also in dem Verhältnisse von 60 Kupfer zu 40 Zink zusammengeschmolzener Stab liess sich zu einem Schlüssel ausschmieden. Die Legirung stand, der Farbe nach, zwischen Tomback und Messing, hatte starken Glanz, feines dichtes Gefüge und bei 10° C. das specifische Gewicht 8·44 (berechnet 8·08). Eisengehalt und Bleigehalt sollen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Schmiedbarkeit des Messings haben.

Fig. 201.



In früherer Zeit wurde das Messing ausschliesslich durch Schmelzen von Kupfer mit Galmey und Kohle dargestellt, wobei die Kohle aus dem Galmey das Zink reducirte. Jetzt bereitet man das Messing meistens durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink in Tiegeln, welche zu mehreren in einem Ofen stehen, von dem Fig. 201 eine Ansicht gibt. Man schmilzt zuerst Abfälle von Messing ein und setzt dann nach und nach Zink und Kupfer zu. Das Zink wird in zerschlagenen Platten, das Kupfer als zerbrochenes Rosettenkupfer oder granulirt angewandt. Zur Darstellung von Stückmessing wird das geschmolzene

---

1) Dingl. pol. J. **152**, 129; Chem. Centralbl. f. 1859, 359. — 2) Dingl. pol. J. **113**, 434.

Metall in mit Lehm ausgeschlagene, angewärmte Gruben gegossen, zur Darstellung von Tafelmessing zwischen Granitplatten, welche einen dünnen Ueberzug von Thon erhalten haben und welche durch dazwischen gelegte eiserne Schienen in der gewünschten Entfernung von einander gehalten werden.

Sehr gewöhnlich finden sich in dem Messing geringe Mengen von Blei, welche theils in dem angewandten Kupfer enthalten waren, theils absichtlich zugesetzt wurden. Für Gegenstände, welche abgedreht werden, ist nämlich ein bleihaltiges Messing sehr geeignet, weil das Blei das Messing kurz macht. Solches Messing lässt sich auch besser feilen, da es die Feilen nicht verschmiert. Ein halb Procent Blei reicht dazu aus, aber das bleihaltige Messing kann nicht ausgehämmert und ausgewalzt werden.

Das Rauschgold (Knittergold) ist dünn ausgeschlagenes Messing. Zu den unächten (Lyoner) Goldtressen setzt man glühende Kupferstangen den Dämpfen von Zink aus, indem man sie in einer eisernen oder irdenen Röhre mit Zink erhitzt, wodurch sie sich oberflächlich in Messing verwandeln, und zieht sie dann zu Draht aus. Man kann auch Kupfer dadurch oberflächlich in Messing verwandeln, dass man es mit verdünnter Salzsäure, Weinstein und Zinkamalgam siedet (Schubarth a. a. O.).

Die folgenden Analysen von Messing mögen hier eine Stelle finden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kupfer . .	71·36	70·1	70·16	70·29	65·8	64	62
Zink . . .	28·15	29·9	27·45	29·26	31·8	36	37
Zinn . . .	—	—	0·79	0·17	0·15	—	—
Blei . . .	—	—	0·20	0·28	2·15	—	0·5
	99·51	100·0	98·60	100·00	100·00	100	99·5

1. Messing von Neustadt-Eberswalde (Kudernatsch). 2. Sehr hämmerbares Messing. 3. Messing von Hegersmühl. 4. Englisches Messing (Lavater). 5. Messing von Stolberg (Chandel). 6. Englisches Messing (Yellow Brass). 7. Messing von Oker am Harze (Streng).

Ein Messing, welches mehr als 31 Proc. Kupfer enthält, fördert, wie Kupfer, das Rosten des Eisens, mit dem es in Berührung ist; zinkreicheres schützt das Eisen; am kräftigsten schützend wirkt die Legirung aus 25·4 Kupfer, 74·6 Zink (Mallet[1]).

Zum Gelbbrennen von Messing (auch Tomback, Bronze, Kupfer) bedient man sich am besten einer Salpetersäure, welcher etwa $^1/_{10}$ Schnupftabak zugesetzt ist (Heeren[2]).

Um Messingblech schön goldgelb zu färben, reicht es aus, dasselbe, blank polirt und völlig rein, einige Augenblicke in eine verdünnte Lösung von neutralem krystallisirtem Grünspan zu tauchen. Die Lösung darf keine Spur freier Säure enthalten. Wird polirtes Messingblech soweit erhitzt, dass man es noch eben, ohne sich zu verbrennen, in der Hand halten kann und gleichförmig rasch einmal mit *Liq. Stibii muriatici* der Apotheker (Spiessglanzbutter, Antimonchlorid) überstrichen, mit welchem man ein

[1]) Dingl. pol. J. **158**, 396. — [2]) Englisches Verfahren beim Gelbbrennen sehr ausführlich in Dingl. pol. J. **138**, 316.

baumwollenes Läppchen angefeuchtet und dann schwach ausgedrückt hat, so nimmt das Blech eine schöne violette Farbe an (Böttger).

Um Messingwaaren mit grüner Bronze zu versehen, wendet man, nach Karmarsch, eine Mischung an, welche durch Auflösen von 1 Thl. Kupfer in 2 Thln. concentrirter Salpetersäure und Zugeben von 20 Thln. Essig, $^3/_8$ Thln. Salmiak und $^3/_4$ Thln. Salmiakgeist erhalten ist. Man überstreicht mit der Mischung, nachdem sie einige Tage in der Wärme gestanden hat, die gereinigten Messingstücke und trägt nach völligem Trocknen eine dünne Schicht Leinöl mit dem Pinsel auf. — Auch nachstehende Flüssigkeit erzeugt, mehrmals aufgestrichen, in kurzer Zeit eine angenehme grüne Patina: 40 Essig, $^1/_2$ Grünspan, $^1/_2$ Salpeter, $^1/_2$ Salmiak, $^1/_4$ Salmiakgeist, $^1/_4$ Weinstein (siehe auch bei Bronze). — Braune feuerfeste Bronzefarbe kann auf Messing auf folgende Weise erhalten werden. Man bestreicht das Messing einige Minuten lang mit einer höchst verdünnten Lösung von gleichen Theilen Grünspan und Salmiak in Wasser, erhitzt es über Kohlenfeuer, bis es mit Kupferfarbe anläuft, und wiederholt das Bestreichen mit der noch mehr verdünnten Lösung 20 bis 25 Mal, bis die gewünschte Farbe sich eingestellt hat. — Schwarze Bronze auf Messing (auch Kupfer): Man überstreicht den Gegenstand mittelst eines Blättchens Fliesspapier mit rother rauchender Salpetersäure, erhitzt über der Spirituslampe, bis er tief schwarz geworden, bläst das schwarze Pulver weg und reibt, noch warm, mit Fliesspapier, das mit Wachs bestrichen ist, schliesslich mit wollenem Tuche. — Oder: Man bestreicht mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und dann mehrmals mit Schwefelleberlösung. Nimmt man statt dieser eine Lösung von Kermes oder Operment in Schwefelleberlösung (durch Kochen erhalten), so wird der Ueberzug braun. Im optischen Institute zu München benutzt man eine möglichst gesättigte Lösung von Kupfer in Salpetersäure. Die Gegenstände werden, nachdem sie metallisch geschliffen sind, eingetaucht und über Kohlenfeuer abgebrannt, dann mit Läppchen abgerieben; der Process wird öfter wiederholt. Zur Erhöhung des Tons reibt man schliesslich mit Baumöl ab.

Die Stecknadeln, welche man aus Messingdraht bereitet, werden sehr gewöhnlich weiss gesotten, das heisst auf nassem Wege mit einem Ueberzuge von Zinn versehen, den man natürlich auch anderen Gegenständen von Messing (und Kupfer) ertheilen kann. Man löst Zinn in einem Gemische aus 1 Thl. Weinstein, 2 Thln. Alaun, 2 Thln. Kochsalz und der erforderlichen Menge Wasser auf und bringt die Stecknadeln in die siedende Flüssigkeit. Sie erleiden in derselben nicht die mindeste Veränderung, vorausgesetzt, dass kein Zinn im ungelösten Zustande vorhanden ist, aber im Augenblicke, wo man ein Stück Zinn hineinwirft, so dass es die Nadeln berührt, werden alle Nadeln, welche mit einander in Berührung stehen, verzinnt. Anstatt metallisches Zinn in dem angegebenen Salzgemische aufzulösen, setzt man diesem sehr zweckmässig etwas Zinnsalz zu [1]). Die Wirkung des metallischen Zinns ist eine elektrochemische, das Kupfer der Stecknadeln wird durch die Berührung mit dem metallischen Zinn chloropolar, und in Folge davon schlägt sich das aufgelöste Zinn auf die Stecknadeln nieder.

[1]) In neuerer Zeit wendet man, vorzüglich in Frankreich, statt des Salzgemisches wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure an, welche eigens dazu im Grossen dargestellt wird.

Dem Messing ähnliche Legirungen werden unter sehr verschiedenen Namen zu den mannichfaltigsten Gegenständen verarbeitet:

Platine, weisse Legirung zu Knöpfen: 43 Kupfer, 57 Zink, oder 32 gelbes Messing, 3 Zink, 1 Zinn, oder 32 gelbes Messing, 4 Zink, 2 Zinn.

Bathmetall: 55 Kupfer, 45 Messing; Prinzmetall: 2 bis 3 Kupfer, 1 Zink.

Blassgelbe Legirung zu galvanischer Versilberung: 76·2 Rosettenkupfer im Tiegel geschmolzen, dazu 9·5 Messing und dann 14·3 Zink, oder 32 Kupfer, 4 Messing, 6 Zink; vor dem Ausgiessen wirft man etwas Salpeter auf den Fluss.

Mosaisches Gold: 100 Kupfer, 52 bis 55 Zink.

Das rothe Messing (Rothguss, Tomback, Similor u. s. w.) wird vorzüglich zu Gegenständen verarbeitet, welche vergoldet werden sollen. Zu höchst dünnen Blättchen ausgeschlagen, bildet es das unächte Blattgold, woraus sich schon die bedeutende Dehnbarkeit desselben erkennen lässt. Die folgenden Angaben über die Zusammensetzung desselben mögen eine Stelle finden.

Käuflicher Tomback: 84·5 Kupfer, 15·5 Zink (Karsten).

Oréide. Unter diesem Namen gehen Legirungen von hellerer oder dunklerer Goldfarbe: 90 Kupfer, 10 Zink. — 68 Kupfer, 31 Zink, 0·5 Zinn (Streng). — 100 Kupfer, 17 Zink (6 Magnesia, 3·6 Salmiak, 1·8 Kalk, 9 Weinstein). Man schmilzt die Metalle, gibt nach und nach in Pulverform die Magnesia, den Salmiak, den Kalk und den Weinstein zu, lässt noch $^1/_2$ Stunde unter tüchtigem Umrühren schmelzen, schäumt ab und giesst in Sandformen oder Metallformen. Noch schöner soll die Legirung mit Zinn anstatt Zink werden.

Mannheimer Gold: 7 Kupfer, 3 Messing, $1^1/_2$ Zinn, oder 70 Kupfer, 30 Messing, 0·6 Zinn (siehe auch unten).

Pinchbeck: 2 Kupfer, 1 Messing.

Talmigold. Die echten Pariser Talmigoldwaaren werden nach Winkler[1]) aus mit Goldblech belegten Kupfer-, Tomback- oder Messingplatten, die zu Blech ausgewalzt oder zu Draht gezogen werden, hergestellt. Sie sind sehr dauerhaft, weit mehr als die auf galvanischem Wege vergoldeten Legirungen.

Die Bronzefarben (Staubbronze, gepulverte Bronze), welche eine so ausgedehnte Anwendung zum Druck in der Wachstuch- und Tapeten-Fabrikation, zum Bronziren von Gyps, Holz u. s. w. erleiden, werden dadurch erhalten, dass man Kupfer oder Legirungen von Kupfer oder Zink auswalzt, dann unter dem Hammer wie ächtes Blattgold weiter verarbeitet, und schliesslich das resultirende unächte Schaumgold, unter Befeuchten mit Wasser oder verdünntem Honig, zu Pulver zerreibt, das durch Schlämmen oder Sieben von den eingemischten Blättchen befreit wird. Nach König soll das Zerreiben auf Steinen mittelst steinerner Walzen geschehen. Die verschiedenen Farben entstehen theils durch Benutzung verschiedener Legirungen, theils sind es Anlauffarben, hervorgerufen durch Erhitzen der Bronze, wobei oberflächliche Oxydation erfolgt. Zur Darstellung der blauen Bronze wird eine Legirung aus 100 Zinn, 3 Antimon,

[1]) Wagn. Jahresber. f. 1871, 157.

$^1/_6$ Kupfer auf gewöhnliche Weise in Metallschlägerformen zu Blättchen geschlagen und diese Blättchen werden zu weisser Bronze verrieben. Das Metall darf beim Schlagen nicht zu warm werden, man wechselt deshalb die Form öfter. 1 Pfund der weissen Bronze wird mit 2 Pfund Schwefelwasserstoffwasser übergossen und alle Stunden geschüttelt. Nach 10 bis 12 Stunden ist die Bronze gelb; das Schwefelwasserstoffwasser wird abgegossen, reines Wasser darauf gegeben u. s. f. Die so ausgewaschene Bronze wird getrocknet, in einem Oelbade aus Rapsöl und $^1/_4$ Colophonium unter fortwährendem Umrühren auf 200 bis 230° C. erhitzt. Sie färbt sich dunkelgelb, orange, hellviolett, blauviolett und endlich blau. Einige Grade darüber verglimmt sie (Beckmann[1]). In neuerer Zeit sind über die Fabrikation der Bronzefarben von Wagner[2]), Kieser[3]) und Conradty[4]) wichtige Mittheilungen gemacht. König[5]) hat Analysen verschiedener Bronzen mitgetheilt:

	Kupfer	Zink		Kupfer	Zink	
Blassgelb . .	82·3	16·7	Kupferroth . .	99·9	—	
Hochgelb . .	84·5	15·3	Violett	98·2	0·5	
Rothgelb . .	90·0	9·6	Grün	84·3	15·0	
Orange . . .	99·0	0·7	Weiss	—	2·4	96·5 Zinn.

Alle Bronzen enthielten ausserdem eine geringe Menge einer fettigen Substanz.

Die neuere Bronze zu Statuen ist eine Legirung von Kupfer mit Zink und Zinn, auch wohl mit Zusatz von Blei, in wechselnden Verhältnissen aber fast stets noch mehr Kupfer enthaltend als der Rothguss. Die Anforderungen, welche man an eine gute Bronze macht, sind: sie soll so dünnflüssig sein, dass sie in die feinsten Vertiefungen der Form eingeht, und ein feines Korn haben; sie soll bei der erforderlichen Härte auch noch die nöthige Zähigkeit besitzen, sich gut feilen und ciseliren lassen; sie soll die dem Zwecke entsprechende Farbe haben, meistens ein röthliches Gelb, und sie soll endlich für die Annahme einer schönen grünen Patina durch Aetzen (siehe unten) hinlänglich empfänglich sein.

Nach Versuchen von C. Hoffmann ergeben sich als äusserste Grenzpunkte für brauchbare Statuenbronze die nachstehenden Legirungen:

1. Die am stärksten rothgelb gefärbte, kupferreichste, also theuerste Legirung: 84·42 Kupfer, 11·28 Zink, 4·3 Zinn. Specif. Gewicht 8·737.
2. Die am meisten hellgelb, fast goldgelb gefärbte Legirung, zugleich die kupferärmste und wohlfeilste: 65·95 Kupfer, 31·56 Zink, 2·49 Zinn. Specif. Gewicht 8·467.

Sämmtliche zwischen diesen Legirungen liegende Legirungen, von 65·95 bis 84·4 Proc. Kupfergehalt, 31·5 bis 11·3 Proc. Zinkgehalt und 2·5 bis 4·3 Proc. Zinngehalt, sind als Statuenbronze zu gebrauchen, aber die, deren Kupfergehalt unter 81 Proc., deren Zinngehalt unter 3·5 Proc. sinkt und deren Zinkgehalt auf 17 Proc. steigt, eignen sich nur für zu vergoldende Bildgüsse, da ihre Farbe sehr wenig röthlich oder aber rein gelb ist.

---

[1]) Pol. Centralbl. 1861, 527. — [2]) Dingl. pol. J. 186, 463. — [3]) Kieser, Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1867, 686; 1868, 99. — [4]) Wagn. Jahresber. 1871, 165. — [5]) J. pr. Chem. 69, 461.

Guettier[1]) empfiehlt die folgenden Legirungen:

Kupfer	Zink	Zinn	Farbe	Bemerkungen
84	11	5	orangeroth	sehr schön, sehr schöne Patina annehmend
83	12	5	orangeroth	
81	15	4	orangeroth	
78	18	4	orangeroth	weit härter als die vorigen
73	23	4	heller	
70	27	3	hellgelb	
65	32	3	hellgelb	

Die folgenden Analysen verschiedener Bronzen mögen angeführt werden; alle ergeben einen Gehalt an Blei.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Kupfer	91·40	89·62	82·45	83	75	82	64·5	89·16	84·2	81·0
Zink	5·53	4·20	10·30	14	20	18	32·5	0·49	11·5	10·0
Zinn	1·70	5·70	4·10	2	3	2·5	0·25	10·24	3·55	6·5
Blei	1·37	0·48	3·15	1	2	0·25	2·76	0·10	0·75	2·5
	100·00	100·00	100·00	100	100	102·75	100·00	99·99	100·00	100·0

1. Bronze der Reiterstatue Louis XIV., von Keller 1699 gegossen. Gewicht 53 263 franz. Pfd. (d'Arcet), durch grossen Gehalt an Kupfer ausgezeichnet. 2. Statue Henri IV. (d'Arcet). 3. Reiterstatue Louis XV., von Gor, 60 000 Pfd. schwer (d'Arcet). 4. Bronze der Minervastatue in Paris. 5. Bronze der Napoleonstatue, sehr gelb. 6. und 7. französische Bronze für Gegenstände, welche vergoldet werden sollen (d'Arcet), auch 82 Kupfer, 18 Zink, 3 Zinn, 1·5 Blei, oder 78 Kupfer, 18 Zink, 2 Zinn, 2 Blei. 8. Bronze der Vendômesäule, fast reine Kupfer-Zinnlegirung. 9. Lessingstatue in Braunschweig, von Howald gegossen (der Bleigehalt ist zufällig und rührt von beigemengtem Zinnloth her). 10. Der Löwe vom Burgplatze zu Braunschweig.

Mit der Zeit bildet sich auf der Oberfläche der bronzenen Statuen ein grüner Ueberzug (*Aerugo nobilis*, antike Patina) von basisch kohlensaurem Kupfer, welcher das Metall vor weiterer Zerstörung schützt. Man erzeugt jetzt meistens diesen grünen Ueberzug schneller künstlich, indem man die Oberfläche der Bronze mit einer Auflösung von Salzen und Säuren bestreicht, durch deren Einwirkung die Oxydation des Kupfers befördert wird. Eine Auflösung von $4^1/_2$ Thln. Salmiak und 1 Thl. Sauerkleesalz in $94^1/_2$ Thln. destillirtem Essig entspricht dem Zwecke sehr gut. Auch Lösungen von salpetersaurem Kupfer und Salmiak in Wasser und andere ähnliche Lösungen wendet man an, z. B. eine Lösung von 1 Thl. Salmiak, 3 Thln. gepulvertem Weinstein, 3 Thln. Kochsalz in 12 Thln. heissem Wasser, vermischt mit 8 Thln. einer Lösung von salpetersaurem Kupfer. Mit dieser Lösung werden die frischen Gussgegenstände einige Mal überstrichen. Ein grösserer Zusatz von Kochsalz gibt eine mehr gelbliche, eine Verminderung des Kochsalzes eine mehr ins Bläuliche übergehende Patina.

[1]) Dingl. pol. J. **114**, 281.

Der natürlichen Patina ganz ähnlich wird die künstliche, wenn man die gut gereinigte Bronze in eine Mischung von Essig und Wasser eintaucht und sie dann mehrere Wochen lang einer feuchten Atmosphäre von Kohlensäuregas aussetzt [1]) (Elsner).

Eine schöne chromgrün-braune Patina lässt sich, nach Hoffmann, auf folgende Weise erhalten. Man betupft die Bronze mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Kupfer, der etwas Kochsalz zugesetzt ist, bürstet sie dann ab, betupft sie hierauf mit der oben erwähnten Lösung aus 1 Thl. Kleesalz, $4^1/_2$ Thln. Salmiak und $94^1/_2$ Thln. Essig, bürstet wieder und wiederholt diese Operation öfters. Nach acht Tagen ist der Ggenstand mit der grünlich braunen Patina bedeckt und in den Vertiefungen sitzt eine blaugrüne Patina völlig fest.

Wie über die Kupfer-Zink-Legirungen hat Mallet [2]) auch über die Legirungen aus Kupfer und Zinn Versuche angestellt, deren Resultate sich in einer Tabelle zusammengestellt finden. Das Folgende ist ein Auszug aus derselben.

Kupfer	Zinn	Atome		Farbe	Bruch	Bemerkungen
		Kupfer	Zinn			
84·3	15·7	10	1	röthlichgelb	feinkrystallinisch	Kanonenmetall
82·8	17·2	9	1	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
81·1	18·9	8	1	gelblichroth	feinkrystallinisch	Kanonenmetall und Bronze
80·0	20·0	7	1	gelblichroth	glasig muschlig	zu Zapfenlagern
76·3	23·7	6	1	bläulichroth	glasig	spröde
72·8	27·2	5	1	bläulichroth	muschlig	
68·2	31·8	4	1	aschgrau	muschlig	bröckelnd
61·7	38·3	3	1	dunkelgrau	tafelartig krystall.	
51·7	48·3	2	1	graulichweiss	glasig muschlig	spröde
34·9	65·1	1	1	weisser	tafelartig krystall.	kleine Glocken spröde
21·1	78·9	1	2	noch weisser	glasig krystall.	desgl.
15·2	84·8	1	3		glasig krystall.	Spiegelmetall
11·8	88·2	1	4		glasig krystall.	desgl., zähe
9·7	90·3	1	5		erdig	desgl., weich und zähe

Die Cohäsion ist bei den kupferreichsten Legirungen am grössten; sie nimmt allmälig ab, bis sie bei den Legirungen von 68 und 61 Proc. Kupfergehalt fast 0 ist; von hier ab erhöht sie sich allmälig wieder ein wenig. Die Härte ist bei der Legirung von 72 Proc. Kupfergehalt am grössten; sie nimmt von da ab mit dem Steigen des Kupfergehalts sowohl als des Zinngehalts; die Schmelzbarkeit vermindert sich mit dem Kupfergehalte.

---

1) Berl. Gewerbebl. **12**, 78. — 2) Dingl. pol. J. **85**, 378.

Kupfer	Zinn	Farbe, polirt	Bruch	Bemerkungen
99	1	blassroth	körnig	weich, zähe
95	5	röthlichgelb	feinkörnig	weniger weich
90	10	—	körnig hakig	gut zu feilen, nervig
80	20	blassgoldgelb	etwas hakig	härter als vorige
75	25	blassgelbweiss	glatt	härter, noch zu feilen
65	35	grauweiss	minder glatt	bricht leicht, sehr schwer zu feilen
50	50	—	—	bricht leicht
40	60	mattweiss	—	besser zu feilen und zu poliren
30	70	—	etw. blätterig	wie vorher
20	80	wie vorher	wie vorher	wie vorher
10	90	weiss	körnig	leicht zu feilen

Auch Guettier[1]) hat über denselben Gegenstand Untersuchungen angestellt. Das Vorstehende ist ein Auszug aus seinen Mittheilungen.

Die Legirungen mit vorherrschendem Kupfer, bis ungefähr 85 Proc. Kupfer, sind nervig, zähe, etwas hämmerbar, von schöner Politur und sehr brauchbar zu Gegenständen des Maschinenbaues. Bei einem Gehalte von 15 Proc. Zinn wird die Legirung härter, trockner, spröde, ist minder gut zu feilen, bis zu dem Gehalte von 25 Proc. Zinn. Die Legirung 65 Kupfer, 35 Zinn ist sehr spröde, mit einem Bruche, ähnlich dem des weissen Gusseisens, und wird von der Feile kaum angegriffen. Diese Sprödigkeit und Härte erhalten sich bis zu dem Verhältnisse von 50 : 50. Die nachfolgenden Legirungen lassen sich wieder feilen, die zinnreicheren werden sogar wieder etwas zäher, weicher und können als weisse Metalle, so für Maschinentheile, welche starke Reibung zu ertragen haben, benutzt werden (vergleiche auch Rieffel[2]).

Specielle Untersuchungen über die Härte der Kupfer-Zinn-Legirungen liegen von Cahours und Johnson vor (s. S. 935). Legirungen von 25 bis 67 Proc. Zinn sind sehr spröde. Ein Zusatz von $^1/_9$ bis $^1/_4$ Kupfer zum Zinn erhöht dessen Härte auf das Dreifache bis Fünffache; die Legirungen mit sehr überwiegendem Kupfergehalte sind zwei- bis dreimal so hart als Kupfer; die grösste Härte in Verbindung mit Festigkeit hat die Legirung 84·3 Kupfer, 15·7 Zinn. Zinn härtet das Kupfer weit stärker als es Zink thut; die Legirung von 80 Kupfer mit 10 Zinn und 10 Zink ist reichlich um 50 Proc. härter, als die Legirung von 80 Kupfer und 20 Zink.

Die Bronze der Alten bestand nur aus Kupfer und Zinn und enthielt von den beiden Metallen sehr wechselnde Mengen, indem der Kupfergehalt zwischen 75 bis 90 und einige Procent gefunden worden ist. Die folgenden Analysen mögen eine Stelle finden.

---

[1]) Dingl. pol. J. **114**, 199. — [2]) Pharm. Centralbl. f. 1853, 701, und f. 1849, 154.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kupfer	92·00	88	80·27	73·0	85	77·77	74·9
Zinn	6·70	12	19·66	26·74	14	19·61	25·1
	98·70	100	99·93	99·74	99	97·38	100·0

1. Keltische Waffe (Fresenius), ausserdem Blei 0·69, Eisen 0·29, Nickel 0·31. 2. Bronze von keltischen Gefässen und Waffen (Clarke). Pearson fand in keltischen Hellebarden, Aexten u. s. w. 10 bis 14 Proc. Zinn. 3. Gegossener Sarg vom Altai an der chinesischen Grenze. 4. Ein anderer Sarg (Göbel). 5. Aegyptischer Dolch (Vauquelin), ausserdem 1 Proc. Eisen. 6. Gallisch-römisches Beil (Girardin), ausserdem Blei 1·18 Proc., Zink 1·44 Proc. 7. Ein anderes Beil (Girardin). Siehe auch Donovan und Salvetat im Jahresbericht f. Chem., 1851, S. 638. Girardin, J. pr. Chem. **60**, 91. Hawranek, ebend. **69**, 444. Moëssard, ebend. **37**, 255. Erdmann im J. pr. Chem. **71**, 213.

Bemerkenswerth ist, dass, nach Göbel[1]) alle Bronzen, namentlich auch Bronzemünzen, welche von den Griechen und deren Colonien in Italien, Aegypten, China u. s. w. abstammen, aus Kupfer und Zinn, oder Kupfer, Zinn und Blei bestehen, niemals aber Zink enthalten, während in den römischen Legirungen sehr oft Zink vorkommt, entweder neben Kupfer, Zinn und Blei oder bloss neben Kupfer und Zinn oder endlich mit Kupfer allein.

Die folgenden Analysen[2]) griechischer Münzen, in Erdmann's und Marchand's Laboratorium angestellt, bestätigen den Schluss Göbel's:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kupfer	88·5	76·4	83·6	87·9	96·0	86·8	87·9	88
Zinn	10·0	7·0	10·9	11·5	3·2	10·3	11·6	9·6
Blei	1·5	16·6	5·5	—	0·8	2·3	—	—
	100·0	100·0	100·0	99·4	100·0	99·4	99·5	97·6

1. Alt-attische Münze (A. Mitscherlich). 2. Atheniensische Münze aus der römischen Zeit (Mitscherlich und E. Schmid). 3. Atheniens. Münze (R. Wagner). 4. Münze eines macedonischen Königs (O. Monse). 5. Münze Alexanders des Grossen, enthielt eine Spur Gold (E. Schmid). 6. Desgleichen. 7. Attische Münze, enthielt noch 0·27 Eisen (Ulich). 8. Desgleichen, enthielt noch 1·2 Eisen (Heldt).

Eine sehr ausführliche Arbeit über die verschiedenen Münzen und Waffen des Alterthums ist von Phillips[3]) erschienen. Nach derselben bestehen die älteren Münzen aus Kupfer und Zinn und bisweilen Blei. Das Blei tritt in den Münzen vorchristlicher Zeit in erheblicher Menge auf. Das Zink erscheint ganz kurz vor der christlichen Zeitrechnung als Bestandtheil und verschwindet beinahe gänzlich wieder zur Zeit der 30 Tyrannen, wo einige Procent Silber seine Stelle einnehmen. Geringe Mengen von Eisen kommen fast in allen vor, sind aber wohl nur zufällig.

---

[1]) Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit, Erlangen 1842. — [2]) J. pr. Chem. **41**, 371. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **81**, 206; auch Pharm. Centralbl. 1852, 101 u. 115.

Die Waffen bestehen meist aus Kupfer und Zinn in dem Verhältnisse von 10 : 1, mit einem Bleizusatze, wahrscheinlich um die Sprödigkeit zu benehmen. Eine Waffe fand er aus Kupfer bestehend. Die folgenden Analysen mögen angeführt werden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kupfer . .	69·7	94·1	86·8	90·3	85·1	88·3	84·2	74·2	68·7
Zinn . . .	7·2	5·5	13·0	9·4	11·1	10·0	15·6	8·5	4·8
Blei . . .	21·8	—	—	—	2·8	0·6	—	16·1	25·4
Eisen . . .	0·5	0·4	—	—	0·4	0·3	—	0·2	0·1
	99·2	100·0	99·8	99·7	99·4	99·2	99·8	99·0	99·0

1. Römisches As, eisengrau, 500 v. Chr. 2. Quadrans, 500 v. Chr. 3. Alexander der Grosse, 335 v. Chr. 4. Philipp III. v. Macedonien, 223 v. Chr. 5. Philipp V., 300 v. Chr. 6. Atheniens. Münze. 7. Aegypt. Münze, Ptolomäus IX., 70 v. Chr. 8. Pompejus, 53 v. Chr. 9. Familie der Atilier, 45 v. Chr.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupfer	82·3	81·0	83·0	85·7	79·1
Zinn	—	1·0	—	1·1	4·9
Blei	—	—	—	1·7	9·2
Zink	17·3	17·8	15·8	10·8	6·3
Eisen	0·4	—	0·5	0·7	0·2
	100·0	99·8	99·3	100·0	99·7

1. Familie der Cassier, 20 v. Chr., gelb. 2. Nero, 60 n. Chr., hellgelb. 3. Titus, 79 n. Chr., gelb, weich. 4. Hadrian, 120 n. Chr. 5. Faustina d. J., 165 n. Chr., weisslich.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer . .	95.4	98·5	81·6	86·1	91·5	90·7
Zinn . . .	1·0	0·4	7·4	3·6	—	2·0
Blei . . .	—	—	8·1	4·8	—	2·3
Silber. . .	1·6	0·8	1·8	4·4	5·9	2·2
Eisen . . .	—	0·5	—	—	2·3	0·6
	98·0	100·2	98·9	98·9	99·7	97·8

1. Victorinua sen., 260 n. Chr. 2. Tetrius sen., 267 n. Chr. 3. Claudius gothicus, 268 n. Chr. 4. Tacitus, 275 n. Chr. 5. Tacitus. 6. Probus, 275 n. Chr. enthielt 1·4 Zink.

Von Künzel[1]) sind in Erdmann's Laboratorium antike Bronzen aus Oldenburg untersucht worden.

	1.	2.	3.	4.
Kupfer	92·5	85·4	92·0	90·5
Zinn	6·3	12·1	6·8	8·2
Eisen	1·0	0·6	0·4	0·3
Blei	—	1·0	—	—

1. Kleine, roh gearbeitete Statuette. 2. Grössere Statuette. 3. Waffe, meisselförmig. 4. Lanzenspitze.

[1]) J. pr. Chem. 71, 213.

An den verschiedenen Legirungen von Kupfer und Zinn müssen zwei Eigenschaften besonders hervorgehoben werden, weil sie für deren Verwendung von der grössten Wichtigkeit sind. Die eine ist, dass sie durch Ablöschen in kaltem Wasser, also durch rasche Abkühlung so dehnbar werden — auch wenn sie vorher völlig spröde waren — dass sie sich mit dem Hammer bearbeiten und prägen lassen, und dass sie dann durch Erhitzen und langsames Erkalten die frühere Sprödigkeit wieder erhalten. Die andere ist, dass sich aus ihnen, wenn sie in grösseren Massen erstarren, eine zinnreichere Legirung ausscheidet, woher es kommt, dass sie an verschiedenen Stellen eine verschiedene Zusammensetzung haben.

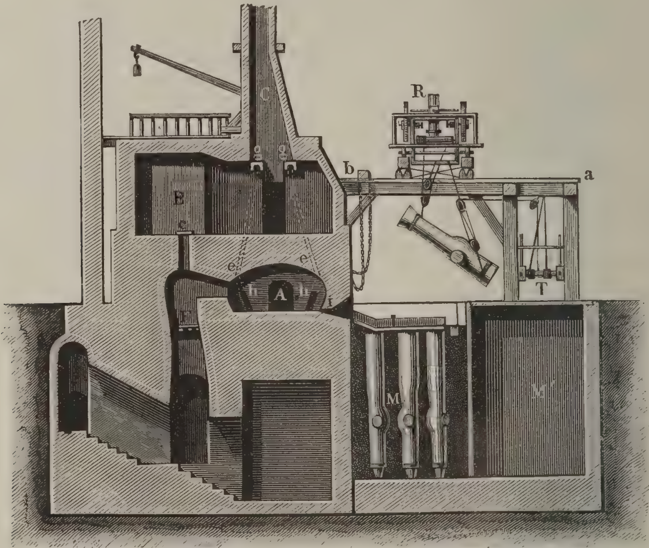
Die Bronze zu Medaillen ist eine Legirung, welche 5 bis 10 Proc. Zinn enthält, bisweilen noch ärmer an Zinn ist. Ein geringer Zusatz von Zink und Blei schadet nicht. Die schnell eingeschmolzene Legirung wird in Formen gegossen, heiss in Wasser abgelöscht, dann unter das Prägewerk gebracht und unter erneutem Glühen und Ablöschen bis zur gehörigen Tiefe geprägt, hierauf durch Erhitzen hart gemacht und schliesslich bronzirt. Man hängt sie völlig polirt und rein einige Minuten lang in eine kochende, mit Wasser höchst verdünnte Lösung von 2 Grünspan, 1 Salmiak in Essig und spült sie dann in Wasser ab, oder man bringt sie in eine heisse Auflösung von 2 Salmiak, 1 Kochsalz, 1 Salpeter, 1 Ammoniakflüssigkeit in 96 Essig oder bepinselt sie damit. Auch dem Kupfer, z. B. den galvanoplastischen Abformungen von Medaillen und Münzen, lässt sich durch diese oder eine ähnliche Mischung bei einiger Handfertigkeit eine schöne Bronzefarbe ertheilen. Man muss die Mischung mit dem Pinsel anhaltend und schnell verreiben; es ist indess leider kaum möglich, einen bestimmten Farbenton zu erhalten.

Das Kanonenmetall (Kanonengut, Stückgut, auch schlechthin Metall) muss Härte und Zähigkeit vereinigen. Es dienen dazu Legirungen von Kupfer und Zinn, welche 9 bis 10 Proc. Zinn enthalten. Am allgemeinsten werden 11 Zinn auf 100 Kupfer genommen (9·91 Proc. Zinn), indess hat sich für Geschütze von kleinerem Kaliber die Legirung von 8 bis 9 Zinn auf 100 Kupfer vorzüglicher gezeigt. Jeder Zusatz von Zink, Blei, Eisen hat sich als unzweckmässig erwiesen. Die Farbe des Kanonenmetalls ist gelblich. Beim Erstarren scheidet sich daraus eine weissere, zinnreichere Legirung ab (20 bis 24 Proc. Zinn enthaltend), welche durch vorsichtiges Erhitzen sogar abgesaigert werden kann. Hiernach ist das Metall ein inniges Gemenge von einer sehr harten, zinnreichen Legirung und von reinem Kupfer oder einer zinnärmeren Legirung. Jene verleiht dem Geschütze die Härte, diese die Zähigkeit.

Regnault gibt folgende Mittheilungen über den Geschützguss zu Toulouse. Die Figuren 202 u. 203 (a. f. S.) zeigen den Schmelzofen und die Gussvorrichtung. Der Schmelzofen A ist ein runder Flammofen. F ist die Feuerung. Als Brennmaterial wird klein gespaltenes Holz angewandt, das man durch die Oeffnung c einwirft. Man erhält auf dem Roste eine hohe Schicht des Brennmaterials, damit die durchziehende Luft möglichst vollständig ihres Sauerstoffs beraubt werde, nicht oxydirend wirken kann. Der Zug wird durch die vier Canäle hcg, welche, vom Ofen ausgehend, in den Schornstein C münden, hervorgebracht. Die Flamme ist dadurch genöthigt, sich über das Metall auf der Sohle des Ofens zu verbreiten. Neben dem Ofen befinden sich die Dammgruben MM', deren Wände zur Abhaltung

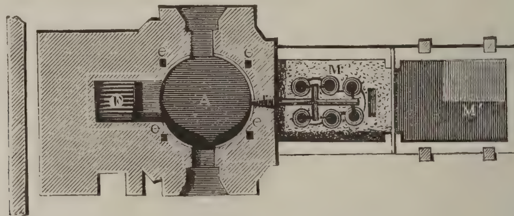
von Feuchtigkeit mit Cement bekleidet sind. In die Gruben werden die Formen gebracht und diese dadurch, dass man Erde um sie stampft, in unveränderlicher Lage erhalten (*M*). Die Formen bestehen aus einem innigen Gemenge von Thon, Kuhhaaren und trockenem Pferdemist. Sie werden über einem Reliefmodelle geformt, das man im Inneren zerstört, nachdem die Form fertig und durch eine Eisenarmatur befestigt ist.

Fig. 202.



Ueber der Mündung des Geschützes verlängert sich die Form beträchtlich (der verlorene Kopf). Die Formen werden bei hoher Temperatur gebrannt, um sie auf das Vollständigste auszutrocknen, dann kommen sie in die

Fig. 203.



Dammgruben, die Traube nach unten. Zwischen der Abstichöffnung *i* und den Formen bildet man Canäle, welche das geschmolzene Metall in jede Form leiten. Ueber den Dammgruben befindet sich eine Eisenbahn *ba*, auf welcher der Wagen *R* läuft, der eine Winde trägt, um die Formen nach dem Gusse aus den Gruben zu winden und sie zu transportiren.

Man hat oft versucht, die Masse, aus welcher man die Formen bildet, durch Formsand zu ersetzen, wie man ihn beim Giessen von Gusseisen

und anderen Metallen benutzt, aber immer schlechte Resultate erhalten. Der Sand ist zu dicht, die Gase entweichen nicht durch denselben. Da nun unmittelbar nach dem Einflusse der Bronze das Metall Gasblasen entwickelt, so würde der Guss blasig werden, wenn die Gasblasen genöthigt wären, im flüssigen Metalle in die Höhe zu steigen, nicht durch die Wände der Form entweichen könnten.

Die Beschickung des Ofens besteht aus alter Bronze, namentlich umzugiessenden Geschützen, aus den verlorenen Köpfen und den Drehspänen und den Bohrspänen, aus einer gewissen Menge neuer Metalle, Kupfer und Zinn, und aus dem Weissmetalle, einer sehr zinnreichen Legirung, welche in den Formen absaigert. Um die Beschickung zusammenzusetzen, beginnt man mit der Analyse der anzuwendenden Materialien, dann berechnet man hieraus das Verhältniss, in welchem dieselben genommen werden müssen, um eine Legirung zu bilden, welche auf 100 Kupfer 13 oder 14 Zinn enthält. Auf diese Weise erhält man in den Formen nahezu die Legirung von 100 Kupfer und 11 Zinn, indem ein Theil des Zinns im Ofen sich oxydirt, ein anderer Theil in den Formen absaigert.

Die alten Geschütze und die verlorenen Köpfe werden auf die Sohle des Ofens an die Feuerbrücke gebracht, wo die Temperatur am höchsten ist, dann setzt man das Kupfer in Barren, die Bohrspäne und Drehspäne ein. Das Weissmetall und das Zinn werden erst später dem flüssigen Metalle zugegeben. Während der ersten 3 oder 4 Stunden ist das Feuer schwach; die zinnreichen Legirungen fangen dann an zu schmelzen. Nach 6 bis 7 Stunden ist fast Alles geschmolzen und die Flamme tritt aus allen Zugöffnungen heraus. Der Giesser rührt dann zum ersten Male mit Stangen aus trocknem Holze um und schiebt alle Theile, welche noch nicht geschmolzen sind, nach der Feuerbrücke hin. Er vervollständigt nunmehr die Beschickung, indem er das Weissmetall und Zinn an verschiedenen Stellen in das Bad gibt. Er rührt dann zum zweiten Male tüchtig durch, um das Metall gleichförmig zu machen, und entfernt die Schlacken von der Oberfläche. Nachdem dann die Thüren des Ofens geschlossen sind, gibt er rasch starke Hitze, um der Legirung die gehörige Flüssigkeit zu ertheilen, rührt und schäumt sie zum dritten Male und öffnet den Abstich. Arbeiter leiten das Metall nach und nach in alle Formen.

Einige Minuten nach dem Gusse zeigt sich eine bemerkenswerthe Erscheinung. Es stellt sich nämlich im oberen Theile der Formen ein Aufsprudeln ein, welches um so länger anhält, je grösser das Gussstück ist und je höher die Temperatur. Ein Theil des Metalls erhebt sich in der Gestalt eines Auswuchses; es ist dies eine zinnreichere Legirung, welche 20 bis 22 Proc. Zinn enthält. Es erfolgt also, wie schon oben angedeutet, während des Erkaltens ein theilweises Absaigern einer leichter schmelzbaren, zinnreichen Legirung. Das fertige Geschütz ist nicht gleichförmig in seiner Zusammensetzung; die Menge des Zinns vermindert sich vom Bodenstück bis zum oberen Theile des verlorenen Kopfes. Der verlorene Kopf hat den Zweck, nicht allein einen beträchtlichen Druck auf die unteren Theile des Metalls auszuüben, sondern auch das nöthige Material für die Verminderung des Metalls durch Zusammenziehung und Absaigerung zu liefern.

Zwölf Stunden nach dem Gusse entfernt man die Erde von den Formen, um die Abkühlung zu fördern. Nach 48 Stunden hebt man die

Formen heraus, zerbricht sie und transportirt die Gussstücke in das Dreh- und Bohrhaus.

Nachdem das Stück aussen abgedreht ist und die Bohrung der Seele bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten ist, wird es einer Untersuchung unterworfen, um zu ermitteln, ob es nicht Fehler zeigt, welche eine Verwerfung nöthig machen. Diese Fehler sind sehr verschiedener Natur und werden mit besonderen Namen belegt; sie entstehen fast alle durch Absaigern von Zinn oder zinnreichen Legirungen. Hat das Stück diese erste Untersuchung bestanden, so fährt man mit dem Drehen und Bohren fort und unterwirft es schliesslich einer neuen Untersuchung und gewissen Proben.

In neuerer Zeit setzt man vielfach der Bronze eine geringe Menge von Phosphor zu, wodurch deren Härte und Zähigkeit vermehrt wird (Phosphorbronze). Abel und Wills machten zuerst auf diese Eigenschaft des Phosphors aufmerksam und später liessen sich Motefiori-Levi und Künzel auf die Darstellung von Phosphorbronze ein Patent geben. Die Phosphorbronze zeigt eine warme, dem roth karatirten Golde ähnliche Farbe, ist im Korne des Bruches demjenigen des Stahls ähnlich, übertrifft neben grösserer Härte gewöhnliche Bronze um 80 Proc. an Elasticität und 170 Proc. an Festigkeit, wird beim Schmelzen dünnflüssig und füllt die Formen scharf aus, so dass homogene Güsse erhalten werden und es für Kanonen eines Gusses mit verlorenem Kopfe nicht mehr bedarf. Die Wirkung des Phosphors besteht hauptsächlich darin, dass derselbe beim Schmelzen der Bronze aufgenommene Oxyde, wie Kupferoxydul, Zinnoxyd, reducirt, der in der Bronze bleibende Phosphorgehalt ist sehr gering. Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung der Phosphorbronze:

Kupfer . . .	90·34	90·86	94·70
Zinn	8·90	8·56	4·38
Phosphor . .	0·76	0·19	0·55

Zur Darstellung der Phosphorbronze versetzt man die geschmolzene Legirung mit Phosphorkupfer oder Phosphorzinn. Ersteres wird zu diesem Zwecke durch Schmelzen von 2 Thln. granulirtem Kupfer mit 4 Thln. neutralem phosphorsaurem Calcium und 1 Thl. Kohle im Tiegel dargestellt und enthält 16 Proc. Phosphor, letzteres erhält man durch Erhitzen von Zinnschwamm mit Phosphor von der constanten Zusammensetzung Sn_9P (vergl. 2. Abth., S. 1287). Statt Phosphor wird der Bronze auch wohl metallisches Mangan zugesetzt, welches in derselben Weise wirkt; Kupferoxydul und Zinnoxyd werden reducirt, Manganoxydul gebildet und verschlackt.

Das Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeise) ist eine zinnreiche Legirung, indem sie 20 bis 25 Proc. Zinn enthält. Sie schmilzt leicht, wird sehr dünnflüssig, ist nach dem Erkalten gelblich grauweiss, sehr feinkörnig, hart, spröde und sehr klingend. Ein Zusatz von anderen Metallen ist theils nutzlos, theils schädlich. Selbst das edle Silber macht hiervon keine Ausnahme, und es ist nur Vorurtheil, wenn man meint, der ausgezeichnete Klang dieser oder jener älteren Glocke rühre von einem bedeutenden Gehalte an Silber her. Die Spuren Silber, welche man findet, sind durch silberhaltiges Kupfer hineingekommen. Die Gestalt der Glocken und das Verfahren beim Giessen haben aber entscheidenden Einfluss auf den Klang.

Heyl[1]) hat die Zusammensetzung des Glockenguts des Glockenspiels zu Darmstadt untersucht, welches 1670 gegossen ist, Girardin[2]) das Glockenmetall zweier Glocken in Rouen aus dem zwölften Jahrhundert. Reichhardt[3]) das Metall der Glocke der Kirche zu Ziegenhain bei Jena.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupfer . . .	73·94	72·52	76·1	71·0	71·5
Zinn	21·67	21·06	22·3	26·0	23·5
Blei	1·19	2·14	—	—	4·0
Nickel . . .	2·11	2·66	—	—	—
Eisen	0·17	0·15	1·6	1·2	—
Arsen . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	—
	99·08	98·53	100·0	98·2	99·0

1. Ton mit zweigestrichenem h. 2. Ton mit dreigestrichenem c. Eine Legirung von 80 Kupfer und 20 Zinn hatte durchaus nicht die Klangfarbe dieser Glocken (Heyl). 3. und 4. Glocken zu Rouen, 4. enthielt ausserdem 1·8 Zink (Girardin). 5. Glocke zu Ziegenhain, enthielt 0·124 Silber.

Interessante Bemerkungen über Glockenguss und Glockenmetall hat Schafhäutl gemacht[4]). Die beste Mischung ist nach ihm Kupfer 78, Zinn 22.

Die bekannten chinesischen Gong-Gongs oder Tam-Tams, beckenartig oder kesselartig geformte Instrumente, welche mittelst eines Schlägels, der mit Leder überzogen ist, zum Tönen gebracht werden, bestehen, nach Klaproth, aus 78 Kupfer, 22 Zinn. Sie werden gegossen, dann glühend abgekühlt, hierauf ausgeschlagen und endlich durch Erhitzen und langsames Erkalten wieder gehärtet. Auf ähnliche Weise werden auch die Becken (Ting-nings der Chinesen, Cymbeln) für die Janitscharenmusik angefertigt (Julien[5]).

Zu kleinen Uhrglocken und Tischklingeln nimmt man ähnliche Legirungen, die, um sie leichtflüssiger zu machen, meistens mehr Zinn, auch wohl Zink enthalten. 75 Kupfer, 25 Zinn werden empfohlen (siehe ferner unten).

Das Spiegelmetall ist eine an Zinn noch reichere Legirung als das Glockenmetall, enthält nämlich 30 bis 35 Zinn. Ein kleiner Zusatz von Arsen wird gewöhnlich gemacht, jedoch zuviel davon hat zur Folge, dass die Spiegel leicht anlaufen und blind werden. Edmunds empfiehlt 32 Kupfer, 15 bis 16 Zink, bis 2 Arsen. — Elsner fand einen ausgezeichneten chinesischen Spiegel aus Kupfer, Blei und Antimon bestehend; nach Kampmann und Stengel aus 80·8 Kupfer, 9·5 Blei, 8·5 Antimon. Nach Otto gab diese Mischung ein ganz unbrauchbares Metall. — Der Spiegel des grossen Teleskops von Ross ist aus Kupfer und etwas weniger als die Hälfte Zinn geschmolzen. Die Legirung Cu_4Sn_2 würde 68·2 Kupfer, 31·7 Zinn verlangen.

Ludwig[6]) fand das Metall eines ausgezeichneten Hohlspiegels bestehend aus 69 Kupfer und 28·7 Zinn (Verlust 2·3 Proc.) Es enthielt eine kleine Menge Arsen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **62**, 85. — [2]) J. pr. Chem. **60**, 92. — [3]) Arch. f. Pharm. **101**, 142. — [4]) Wagn. Jahresber. 1855, 33. — [5]) Pharm. Centralbl. 1847, 763. — [6]) Pharm. Centralbl. 1855, 543.

Die Untersuchung eines zerbrochenen schönen Metallspiegels des physikalischen Cabinets in Braunschweig ergab 65·15 Kupfer und 32·78 Zinn. Das Metall war also wahrscheinlich aus 2 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zinn zusammengeschmolzen. Bei Gelegenheit der Anfertigung eines neuen Spiegels hat Otto einige Versuche über das beste Verhältniss zwischen Kupfer und Zinn angestellt.

Die (polirt) weisseste Legirung ist die von 31·5 Proc. Gehalt an Zinn. Bei erhöhtem Gehalte an Kupfer zeigt die Legirung einen Stich ins Gelbliche, so die Legirung mit 29·5 Proc. Zinn. Bei erhöhtem Gehalte an Zinn stellt sich ein Stich ins Bläuliche ein, so bei der Legirung mit 33 Proc. Zinn. Je grösser der Gehalt an Kupfer, desto mehr sind die Legirungen zum bräunlich gelben Anlaufen geneigt. Die weisseste Legirung (von 31·5 Proc. Zinn) steht in dieser Beziehung der mit einem bläulichen Stich (33 Proc. Zinn) schon auffallend nach, d. h. die letztere läuft weit weniger an. Bei noch grösserem Zinngehalte findet Anlaufen so gut wie nicht mehr statt, aber die Legirungen werden bröcklich und ganz ungeeignet für den Zweck. Alle die angeführten Legirungen zeichnen sich übrigens durch ausserordentliche Sprödigkeit aus; ihr Bruch ist äusserst feinkörnig. Sie nehmen sämmtlich eine treffliche Politur an. Die Farbe beurtheilt man am besten, indem man völlig weisses Papier sich darin spiegeln lässt.

Für das Zusammenschmelzen der Metalle von sehr verschiedenem Schmelzpunkte gibt man gewöhnlich die Regel, das schwerer schmelzbare Metall zuerst zu schmelzen und dann das leichter schmelzbare zuzusetzen. Es ist aber nach Otto besser, umgekehrt zu verfahren. Man schmelze zuerst das leichter schmelzbare Metall und setze nach und nach das schwerer schmelzbare zu. Letzteres löst sich in dem ersteren ungefähr, wie sich Gold u. s. w. in Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Man hat so den geringsten Abbrand. Bei dem Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinn hat sich dieser Weg ohne Frage als der beste gezeigt [1]).

Ausgedehnte Anwendung erleiden bronzeähnliche Legirungen (Rothguss) zu Maschinentheilen, wie Achsenlagern, Pumpenstempeln, Ventilen, Rädern u. s. w. Für manche Verwendungen werden dieselben indess mehr und mehr durch den Weissguss ersetzt, durch Legirungen, welche überwiegend Zinn oder Blei neben Antimon und wenig Kupfer enthalten. In dem Folgenden ist die Zusammensetzung einiger solcher Legirungen neben anderen im Vorhergehenden besprochenen Legirungen mitgetheilt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kupfer . .	73·6	79	84·0	86	89·0	89	90	5·5
Zinn . . .	9·5	8	3·0	14	2·5	2·4	3·5	14·5
Zink . . .	9·0	5	8·3	—	7·8	9	6·5	80·0
Blei . . .	7·0	8	4·3	—	—	—	—	—
	99·1	100	99·6	100	99·3	100·4	100·0	100·0

1. Achsenlager einer englischen Locomotive. 2. Stephenson's Zapfenlager für Locomotiven. 3. Stephenson's Lager zu Kolbenringen für Locomotiven. 4. Lagermetall für Locomotivachsen aus Seraing. 5. Lagermetall für die Treibachsen einer belgischen Locomotive. 6. Loco-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 102, 66.

motivkolben von Seraing. 7. Metall zu Stopfbüchsen für Kolbenstangen einer belgischen Locomotive. 8. Fenton's Antifrictionsmetall zu Zapfenlagern für Maschinen und Dampfwagen (sehr empfohlen und billig). Die Analysen sind mit Ausnahme von 2, 3 und 8 von E. Schmidt.

Auf den preussischen Eisenbahnen sind Achsenlager theils aus Rothguss, theils aus Weissguss in Gebrauch. Die ersteren sind umständlicher zu ergänzen, greifen bei mangelhafter Schmiervorrichtung die Achsenschenkel mehr an; die letzteren zeigen sich bei richtiger Zusammensetzung sehr dauerhaft, nutzen sich wenig ab und geben den Schenkeln grosse Politur. Der Rothguss ist Kupfer (74 bis 86 Proc.) mit Zinn, zuweilen mit Blei und Zink legirt, der Weissguss entweder Blei (60 bis 84 Proc.), oder Zinn (74 bis 91 Proc.), oder gleiche Theile beider (84 Proc.), legirt mit Antimon, auch wohl mit Kupfer in geringer Menge [1]).

	Rothguss							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kupfer	74	79	80	82	82	84	84	86
Zinn	8	8	8	10	18	16	8	14
Zink	4	5	4	8	—	—	4	—
Blei	12	8	8	—	—	—	4	—

1. Berlin - Potsdam - Magdeburger Bahn. 2. Breslau - Schweidnitz. 3. Aachen-Düsseldorf. 4. Magdeburg-Leipzig. 5. Saarbrück. 6. Westphälische. 7. Cöln-Minden. 8. Aachen-Mastricht.

	Weissguss									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Kupfer	7	11	5	8	5	3	6	—	—	—
Zinn	82	74	85	80	85	91	82	—	20	42
Blei	—	—	—	—	—	—	—	84	60	42
Antimon	11	15	10	12	10	6	12	16	20	16

1. Westphälische Bahn. 2. Magdeburg-Halberstädter. 3. Saarbrück. 4. Bergisch-Märkische. 5. Mehrere Bahnen, sehr empfohlen. 6. Magdeburg-Leipziger. 7. Rheinische. 8. Ostbahn. 9. Berlin-Hamburger. 10. Oppeln-Tarnowitz.

Von allen Legirungen zu Achsenlagern und dergleichen wird vorzüglich Fenton's Metall (Weissmetall, Weissguss) empfohlen. Es kommt aber bei der Anfertigung auf gewisse Handgriffe an, soll es gut erhalten werden. Das Kupfer wird nahe zum Schmelzen erhitzt, das Zinn dazu gegeben, der Tiegel etwas aus dem Feuer gezogen, dass er nur schwach rothglüht, dann wird das Zink zugesetzt und mit einem eisernen Stabe umgerührt, bis es geschmolzen ist. Nachdem die Asche abgezogen, wird die möglichst abgekühlte flüssige Legirung in nicht zu kalte Formen gegossen. Man muss also bei möglichst niederer Temperatur schmelzen und ausgiessen und die Bildung von Krystallen durch Umrühren verhindern.

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1860, 33.

Sehr ähnlich Fenton's Metalle ist die von Becker analysirte, ebenfalls ausserordentlich empfohlene Legirung aus 76 Zink, 17·5 Zinn und 5·5 Kupfer.

Als Legirung zu Compositionsfeilen (zum Auftragen von Polirmitteln) empfiehlt Vogel eine Legirung aus 8 Kupfer und 4 Zink mit 1 Blei oder mit 1 Zink, oder mit 1 Blei und 1 Zink.

Eine Legirung aus 60 Kupfer, 38 Zink, 1·5 Eisen soll kalt und glühend schmiedbar und ziehbar sein (Gedge).

In neuerer Zeit wird zu all den obengenannten Zwecken, namentlich zu Zapfenlagern, Statuen, Schmuck- und Decorationsgegenständen, Eisenhochofenformen u. s. w. vielfach Phosphorbronze angewandt.

Lafond[1]) gibt folgende Zusammenstellung von Legirungen zu Locomotivtheilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kupfer . .	80	82	83	87	88	84	80	81	78
Zinn . . .	18	16	15	12	10	14	18	17	20
Zink . . .	2	2	1·5	—	2	12	2	2	2

1. Lager für die Treibräder. 2. Zu Lenkstangen-Lagerfuttern. 3. Ausserdem 0·5 Blei; zu Gegenständen, welche Stösse und starke Reibung auszuhalten haben. 4. Ausserdem 1 Antimon; zu den Ventilkegeln. 5. Zu Pumpencylindern, Ventilgehäusen und Hähnen. 6. Zu Excentrikringen. 7. und 8. Zu Dampfpfeifen, 7. gibt helleren Ton. 9. Lager für Eisenbahnwagen.

Dewrance's Zapfenlagermetall und Patentlager für Locomotiven: 6 Zinn, 8 Antimon, 4 Kupfer. — In Belgien benutzt man für den Eisenbahnbetrieb, für Gegenstände, welche der Reibung ausgesetzt sind, 20 Kupfer, 4 Zinn, 0·5 Antimon; für Gegenstände, welche Stösse auszuhalten haben, 20 Kupfer, 6 Zink, 1 Zinn; für der Hitze ausgesetzte Gegenstände 17 Kupfer, 1 Zink, 0·5 Zinn, 0·25 Blei. Man schmilzt die weissen Metalle zusammen und setzt die Legirung dem schmelzenden Kupfer zu.

Métall d'Alger zu Tischklingeln: 94·5 Zinn, 5 Kupfer, 0·5 Antimon.

Weisse Tischklingeln: 80 Zinn, 17 Kupfer, 0·5 Wismuth.

Eine Legirung von 90 Kupfer und 10 Zinn wird, nach Köchlin, sehr vortheilhaft zu kleinen Rädern für Maschinen, z. B. Spinnmaschinen und anderen kleinen Maschinentheilen benutzt.

Eine Legirung von 112 Kupfer, 48 Messing, 1 Zinn soll die Farbe des Goldes besitzen.

Eine englische Glockenspeise enthielt, nach Thomson, 80 Kupfer, 10 Zink, 5·6 Zinn, 4·3 Blei.

Stempel für Goldarbeiter: 5 Kupfer, 1 Zinn.

Bronze zum Schiffsbeschlag: Kupfer mit 4·5 bis 5·5 Zinn. Ein Zusatz von Zink macht die Legirung gleichartiger[2]).

Die chinesischen Münzen sind Legirungen von 56 bis 64 Kupfer und 26 bis 35 Zink, 1 bis 6 Proc. Blei, etwas Zinn und Eisen, auch wohl Arsen, Antimon und Nickel, oder Legirungen von 50 bis 60 Kupfer mit 42 bis 32 Blei, 5 bis 8 Zinn (Genth[3]).

---

[1]) Chem. Centralbl. 1855, 456. — [2]) J. pr. Chem. 60, 813. — [3]) Chem. Centralbl. 1859, 481.

Zum Schluss wollen wir hier noch einige Mittheilungen über die grosse Bronzegiesserei von Thiébaut in Paris, welche F. Kohl[1]) erstattet hat, anführen. Die genannte Fabrik beschäftigt 300 bis 400 Arbeiter, hauptsächlich zur Herstellung von Pariser Kunstbronze und von Maschinentheilen, wie Hähnen, Ventilen, Pumpenstiefeln, Druckwalzen u. s. w. Die verschiedenen Gussstücke werden in Messing oder Gelbguss, in Bronze oder Rothguss oder in reinem Kupfer ausgeführt, wie z. B. Druckwalzen. Messing wird, wie auch in Deutschland, aus 70 Kupfer und 30 Zink hergestellt. Für verschiedene Zwecke wird jedoch der Gehalt des Zinks in den Verhältnissen vermindert, dass er nur $^1/_5$, $^1/_6$, $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ beträgt. Die Legirungen von $^1/_5$ und $^1/_6$ Zink werden immer noch als Gelbguss bezeichnet, wogegen die aus $^1/_8$ und $^1/_{10}$ Zink dem Golde sehr ähnlich sehen und in Paris in grösseren Quantitäten zu falschen Bijouteriewaaren, z. B. zu Uhrgehäusen, Ketten, Bechern und zu vielfachen gepressten und gedrückten Artikeln verarbeitet werden.

Die gewöhnliche Bronze, aus 90 Thln. Kupfer und 10 Thln. Zinn legirt, dient vorzugsweise zu weichen Bronzearbeiten, überhaupt zu Stücken, welche keine Reibung erfahren, z. B. zu Rohrstücken, Schmierbüchsen, Ausgüssen oder Mundstücken u. s. w. Für Hahnschlüssel werden nach deren Grösse 12 bis 14 Thle. Zinn genommen, doch darf man nicht darüber hinausgehen, da sonst die Schraubengewinde leicht ausbrechen würden. Für Stücke, welche Reibung erfahren und keine leicht ausbrechenden Theile besitzen, nimmt man 16 bis 18 Proc. Zinn, zur Legirung zu Glocken 20 Proc. und zuweilen etwas mehr. Kattundruckwalzen werden entweder aus Messing oder aus reinem Kupfer dargestellt und gezogen. Die letzteren zieht man vor, weil sie sich leichter graviren lassen und die Farben darauf stehen, wogegen der Zinkgehalt der Messingwalzen oxydirend darauf wirkt. Man verwendet dazu schwedisches, russisches und englisches Rohkupfer und belgisches Zink. Die Druckwalzen werden über einem Sandkern mit einem Giesskopf von $^1/_3$ der Walzenlänge in Eisenformen gegossen. Hauptsächlich ist dabei die Temperatur des flüssigen Metalls wichtig, da nur bei genauer Beachtung dieser der Walzenguss gelingt. Auch die Form muss eine entsprechend erhöhte Temperatur besitzen, weil ausserdem der erste Einguss gewöhnlich unbrauchbar wird. Das Gewicht einer rohen Walze ist 150 Pfund, bearbeitet 60 bis 80 Pfund. Das nothwendige Dichtermachen der Druckwalzen geschieht entweder durch Hartschlagen, oder durch Ziehen über einen stählernen Dorn und durch ein etwas conisches Ziehloch.

Zum Löthen des Messings und messingähnlicher Legirungen müssen natürlich Legirungen benutzt werden, welche leichter schmelzbar als diese sind, das heisst, welche mehr Zink oder Zinn enthalten. Man benutzt für Messing die Legirungen aus 2 Messing, 1 Zink (Schlageloth, Hartloth, auch sehr gut zum Löthen von Stahl, z. B. von Brillengestellen) oder aus 5 bis 6 Messing und 1 Zinn, oder eine gemischte Legirung aus 1 Messing, $^1/_3$ Zink, $^1/_8$ Zinn, oder die sehr leichtflüssige Legirung aus gleichen Theilen Zinn und Blei (Schnellloth). Zu sehr festen Löthungen wird das Silberloth, die Legirung aus 6 Messing, 5 Silber und 2 Zink angewandt. Man schmilzt die Metalle zusammen und körnt die Legirung durch

[1]) Dingl. pol. J. **186**, 199.

Eingiessen in kaltes Wasser. Appelbaum [1]) empfiehlt als Loth für starkes Messingblech, Kupfer, Eisen, Stahl: 85·4 Messing, 13·6 Zink; für Gürtler: 81·1 Messing, 18·9 Zink; als sehr zähes Loth: 78·3 Messing, 17·4 Zink, 4·3 reines Silber. Das angewandte Zink muss rein sein, Zinkblechabfälle dürfen nicht genommen werden, weil sie bleihaltig sind.

Aluminium-Bronze. — Von grosser Bedeutung scheinen Legirungen von Kupfer und Aluminium werden zu wollen. Durch einen geringen Zusatz an Kupfer (3 Proc.) erhält das Aluminium eine mehr weisse Farbe, verliert das Aluminium den unangenehmen bläulich-weissen Farbenton, wird es mehr rein weiss. Solches kupferhaltige Aluminium wird jetzt, anstatt des reinen Aluminiums, zu den mannichfaltigsten Gegenständen verarbeitet. Die Legirungen aus Kupfer und 5 bis 10 Proc. Aluminium haben eine goldgelbe Farbe, man nennt sie Aluminium-Bronze. Sie zeichnen sich durch Festigkeit, Elasticität und Widerstandsfähigkeit gegen Salzlaugen und Säuren aus; man verarbeitet sie zu Bijouteriegegenständen, empfiehlt sie aber auch zu Maschinentheilen und wegen der bedeutenden Festigkeit zu Gewehrläufen und Kanonen. Die Festigkeit der Bronze mit 10 Proc. Aluminium wurde durch v. Burg nahe der des stahlartigen Eisens gefunden.

Neusilber. — Unter dem Namen Packfong (Weisskupfer) kam schon seit längerer Zeit ein silberweisses Metallgemisch aus China zu uns, das Engström, welcher es im Jahre 1776 analysirte, für eine Legirung aus Zink, Nickel und Kupfer erkannte. Eine ähnliche weisse Legirung bereitete man in Suhl aus Nickelkupfer und Zink und benutzte sie zu Gewehrgarnituren, Sporen u. s. w. Vor ungefähr 30 Jahren wurde die Legirung aus Kupfer, Nickel und Zink von Geitner in Schneeberg unter dem Namen Argentan oder Neusilber in den Handel gebracht, und jetzt, nachdem man alle Vorzüge derselben gehörig gewürdigt und ihre Bereitung vervollkommnet hat, wird sie in immer steigender Menge sowohl bei uns als besonders auch in England angefertigt und verarbeitet. Die Franzosen nennen sie *maillechort*, die Engländer *German silver*.

Gutes Neusilber ist zäher und härter als Messing und daher für viele Artikel eine unschätzbare Legirung. Bei gehöriger Reinheit der Bestandtheile (nur Silber und Kobalt schaden nicht), und wenn diese in dem gehörigen Verhältnisse genommen werden, hat es die Farbe des 12löthigen Silbers und lässt es sich gut schmieden, zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. Vor dem Silber hat es den Vorzug, dass es weit wohlfeiler ist und weniger leicht anläuft.

Wir verdanken Jähkel Mittheilungen über die Fabrikation des Neusilbers und besonders auch des Neusilberblechs in Sheffield. Das Kupfer muss sehr reines gewalztes, am besten russisches sein; das Zink des Handels ist gewöhnlich rein genug; das Nickel muss völlig rein, namentlich frei sein von Arsen, es wird als Pulver oder Nickelschwamm angewandt, da gegossene Stücke schwer einschmelzen. Kupfer und Zink sollen stets in dem Verhältnisse von 8 : 3 zu einander stehen (wegen Verdampfung werden $3^1/_2$ Thle. Zink genommen) und das Nickel sollte nie weniger als $^1/_4$, nie mehr als $^3/_4$ vom Kupfer betragen. Nimmt man zu wenig Nickel,

[1]) Dingl. pol. J. **153**, 421.

so wird die Legirung gelb, nimmt man zu viel, so wird sie zu hart und verliert an Zähigkeit. In England sind folgende Mischungen üblich.

1. Ordinäres Argentan. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zink, 3 Nickel. Ziemlich gelb zu gewöhnlichen Artikeln und Draht.
2. Weisses Argentan. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zink, 2 Nickel. Gleicht dem 12löthigen Silber und verdient wegen der Menge vortrefflicher Eigenschaften, die bei der Bearbeitung zum Vorschein kommen, vorzugsweise von Gürtlern berücksichtigt zu werden.
3. Electrum. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zink, 4 Nickel. Verdient vor allen anderen Legirungen den Vorzug. Es besitzt die bläuliche Farbe des hochpolirten Silbers und läuft weit weniger an als dieses.
4. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zinn, 6 Nickel. Die nickelreichste Composition, welche noch kalt bearbeitet werden kann. Das Aeussere vortrefflich, aber schwer schmelzbar und schwierig zu bearbeiten.
5. Tutenag. 8 Kupfer, $6^1/_2$ Zink, 3 Nickel. Die Zusammensetzung einer ordinären, früher aus China bezogenen Sorte Packfong, wogegen die feinste und seltenste, noch jetzt aus China kommende Sorte mit dem Electrum (3.) übereinstimmt.
6. Argentanloth. 5 Argentan (1.), 4 Zink. Wird in dünne Platten gegossen, um es leichter zerstossen zu können.

Die folgenden Analysen verschiedener Sorten von Neusilber mögen noch eine Stelle finden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Kupfer	61·3	62·4	62·6	61	53·4	58	52	59	63	40·6
Zink	19·1	22·1	26·0	19	29·1	23·7	26	30	31	43·7
Nickel	19·1	15·0	10·8	20	17·5	17·8	22	11	6	15·6
	99·5	99·5	99·4	100	100·0	99·5	100	100	100	99·9

1., 2., 3. Englisches Neusilber, nach Louyet. 4. Neusilber zu Blanchets, aus Sheffield, von Elsner. 5. Neusilber, dem 12löthigen Silber an Farbe, Glanz und Klang sehr ähnlich, von Frick. 6. Desgleichen, zähes, elastisches. 7., 8., 9. Berliner Neusilber, Prima, Secunda und Tertia. 10. Packfong, Engström.

Aubelen gibt an, dass die Legirung aus 3 Kupfer, 1 Zink, 1 Nickel dem Silber am ähnlichsten sei und sich am besten verarbeiten lasse; dass die Legirung aus 50 Kupfer, 24 Zink und 25 Nickel weniger weiss, härter und dem Anlaufen weniger unterworfen sei und sich besonders zu Essgeschirren eigne, und dass endlich zu Gusswaaren die Legirung von 30 Kupfer, 40 Zink, 10 Nickel, 1 Blei am besten tauge. Eine dem Silber ähnliche Legirung geben auch: 5 Kupfer, 4 Nickel, 1 von den Metallen Zinn, Blei, Zink, Eisen, Antimon. Für Gusswaaren kann man die Menge des Zinks vermehren.

Für die Darstellung des Neusilbers theilt Jähkel die folgenden Vorschriften mit. Man schmelze zuerst das Zink mit der Hälfte des Kupfers und giesse die Legirung in dünne, leicht zu zerbrechende Platten aus. Andererseits schmelze man das übrige in Stücken zerbrochene Kupfer mit allem Nickel in einem anderen Tiegel, unter Zusatz von Steinkohlenpulver und Talg und unter häufigem Umrühren, so lange, bis kein Nickel mehr in der Decke vorhanden ist; hierauf setze man nach und nach die Legirung aus

Kupfer und Zink zu, indem man ebenfalls wiederholt umrührt. — Oder: man mische $7^1/_2$ Pfd. kleine Kupferstücke mit $^1/_2$ Pfd. Zink und allem Nickel, bedecke das Gemisch mit Steinkohlenpulver und etwas Talg und schmelze im bedeckten Tiegel unter tüchtigem Durcharbeiten und Abhaltung der Luft. Sobald die Masse fliesst, füge man $1^1/_2$ Pfd. einer Legirung aus 1 Pfd. Zink und $1^1/_2$ Pfd. Kupfer hinzu, beschleunige die Vereinigung durch Umrühren und lasse dann schliesslich noch 2 Pfd. Zink in kleinen Stücken nach und nach in den Tiegel gleiten, indem man nach jedem Eintragen umrührt.

Wie schon oben erwähnt, ist Reinheit der Metalle zur Erzielung eines schönen Neusilbers ganz unerlässlich. Aeusserst geringe Mengen von Arsen machen dasselbe spröde und verursachen, dass es schnell mit unangenehm braungelber Farbe anläuft. Die Schwierigkeit, ein völlig arsenfreies Nickel darzustellen, hat vorzugsweise die allgemeine Verbreitung der so schätzbaren Legirung lange Zeit gehemmt, und die Auffindung arsenfreier Nickelerze ist deshalb für die Darstellung derselben von der grössten Wichtigkeit. Versuche von Liebig, Wackenroder und Anderen haben ergeben, dass bei dem Gebrauche des Neusilbers zu Löffeln u. s. w. nicht mehr Gefahr für die Gesundheit zu fürchten ist, als bei dem Gebrauche des zwölflöthigen Silbers. Dass es weit weniger gefährlich ist als Kupfer und Messing, brauchte wohl kaum gesagt zu werden.

Unter dem Namen Chinasilber kamen zuerst Neusilberwaaren galvanisch versilbert vor. Sie haben vor den plattirten Waaren (Kupfer mit Silber plattirt) den grossen Vorzug, dass sie beim Gebrauche, resp. Abreiben, nicht roth werden und dass sie einen bedeutenden Werth behalten. Auch diese Waaren werden in England, namentlich in Sheffield, in ganz enormer Menge fabricirt, und Frankreich und Deutschland liefern jetzt ebenfalls grosse Mengen. Sie gehen unter den Namen: elektroplattirte Waaren (*electroplated*, auch *Electro-Plate*) und sind ohne Frage der beste Ersatz für Silber. Meurer fand in einem Chinasilber: 65,24 Kupfer, 19,5 Zink, 13 Nickel, 2 Silber.

Analyse der Kupferlegirungen. — Die Analyse der Legirungen, welche Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Eisen enthalten (Bronze, Geschützmetall, Glockenmetall, Messing) wird auf folgende Weise bewerkstelligt. Man digerirt die zerkleinerte Legirung mit reiner, mässig concentrirter Salpetersäure. Das Zinn wird dadurch zu weissem unlöslichem Zinnoxyd, die anderen Metalle werden in lösliche Salpetersäuresalze verwandelt. Nach hinreichender Digestion verdünnt man mit Wasser, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht den Rückstand mit durch Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser aus und filtrirt. Das auf dem Filter erhaltene Zinnoxyd süsst man anhaltend mit heissem Wasser aus (besonders anhaltend, wenn Blei vorhanden), trocknet es und glüht es im Porcellantiegel, wobei man das Filter oben auflegt. Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Zinns. 100 Oxyd zeigen 78·67 Zinn an. Das so erhaltene Zinnoxyd ist meist nicht ganz frei von einer Spur Kupferoxyd, aber das Resultat ist für den Zweck hinreichend genau (siehe übrigens bei Zinn, 2. Abth., S. 1298).

Zu der vom Zinnoxyde abfiltrirten Lösung gibt man Schwefelsäure und verdampft sie in einer Porcellanschale bis fast zur Trockne, nämlich

bis zur Verjagung aller Salpetersäure. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, welches schwefelsaures Blei ungelöst lässt. Man sammelt dies auf einem Filter, wäscht aus, trocknet und glüht den Rückstand gelinde. Man schüttet dabei am besten das Bleisulfat, soviel als angeht, von dem Filter in den Porcellantiegel, verbrennt das Filter mit dem Reste an einem Platindrahte über dem Tiegel, lässt die Asche in den Tiegel fallen und erhitzt nun vorsichtig bis zum schwachen Glühen. Zur grösseren Sicherheit ist der Inhalt des Tiegels mit einem Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure zu benetzen und nochmals zu erhitzen. 100 schwefelsaures Blei zeigen 68·3 Blei an.

Aus der vom schwefelsauren Blei abfiltrirten, sehr sauren Flüssigkeit fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Kupfer als Schwefelkupfer, welches man weiter behandelt, wie es Seite 928 angegeben ist. Handelt es sich um grössere Genauigkeit, so muss die Fällung wiederholt werden.

Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man, nachdem dieselbe durch Erhitzen vom absorbirten Schwefelwasserstoff befreit worden ist, und nachdem man durch Zusatz von ein wenig Chlorwasser das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt hat, durch kohlensaures Natrium in der Siedhitze kohlensaures Zink und Eisenoxyd nieder, wie es beim Zink, S. 820, beschrieben ist. Der erhaltene Niederschlag wird geglüht und gewogen, dann in Salzsäure gelöst, und aus der filtrirten Lösung durch Zusetzen von essigsaurem Natrium und Erhitzen das Eisenoxyd gefällt, dessen Gewicht nach dem Glühen und Wägen von dem Gewichte des gemischten Niederschlages abzuziehen ist. 100 Zinkoxyd zeigen 80,26 Zink, 100 Eisenoxyd 70 Eisen an. Noch einfacher ist es, das Eisen in der Lösung durch metallisches Zink in Chlorür zu verwandeln und volumetrisch, nach Marguerite, durch übermangansaures Kalium zu bestimmen (s. Eisen). Wie schon oben angegeben, ist bei dieser Ausführung der Analyse das Zinnoxyd leicht etwas kupferhaltig. Etwas umständlicher, aber genauer verfährt man in der Weise, dass man die Legirung mit Königswasser in Lösung bringt, mit Natronlauge bis zur Entstehung eines Niederschlages versetzt und dann einen Ueberschuss von Schwefelnatrium hinzufügt. Nach kurzem Digeriren ist alles Zinn als Schwefelzinn in Lösung gegangen, der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und, nachdem das Filter verbrannt, in Salpetersäure gelöst. Die Behandlung ist dann die nämliche wie oben. Die Zinnlösung wird mit Salzsäure gefällt und das abgeschiedene Schwefelzinn wie bei Zinn, 2. Abth., S. 1297, angegeben, behandelt.

Die Analyse der Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel (Neusilber) bietet jetzt keine Schwierigkeit dar, nachdem es sichere Wege zur Scheidung des Nickels von Zink gibt. Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, aus derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt (siehe oben), dann, nachdem das Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen ausgetrieben ist, die Scheidung des Nickels von Zink auf einem von den bei Nickel in der vierten Abtheilung angegebenen Wegen bewerkstelligt. Ist das Neusilber elektroplattirt (versilbert), so fällt man aus der Salpetersäurelösung zunächst das Silber durch Salzsäure. Spuren von Eisen können von dem Nickel und Zink durch Zusatz von essigsaurem Natrium und Erhitzen geschieden werden.

Kommt in den Kupferlegirungen Antimon (auch Arsen) vor, so können dieselben in einem Strome Chlorgas erhitzt werden, um die Metalle, deren Chloride flüchtig sind (Zinn, Antimon, Arsen, Eisen), von den Metallen zu trennen, deren Chloride sich nicht verflüchtigen (Kupfer, Blei, Zink). Siehe hierüber bei Zinn, Antimon und Arsen. Welche Abkürzungen bei den Analysen der Kupferlegirungen möglich sind, wenn das eine oder andere Metall fehlt, ergibt sich leicht. Hat man z. B. nur Kupfer und Zinn vor sich, so bestimmt man letzteres als Oxyd und erfährt die Menge des Kupfers aus dem Verluste. Ist noch Blei vorhanden, wird auch dies noch bestimmt. Aus der von schwefelsaurem Blei abfiltrirten Flüssigkeit kann man auch das Kupfer durch Zink als Metall fällen.

Galvanoplastische Abformungen, Verkupfern, Verbronzen u. s. w.

Dass Metalle aus Lösungen, durch den galvanischen Strom, am negativen Pole einer galvanischen Batterie abgeschieden werden, ist eine längst bekannte Sache, aber dass die Abscheidung unter Umständen in zusammenhängenden, dichten Lagen erfolgt, ist eine Beobachtung der neueren Zeit. Sie hat zu der höchst wichtigen Erfindung Veranlassung gegeben, mit Hülfe des Galvanismus metallische Abformungen herzustellen und Metalle mit anderen Metallen zu überziehen (Galvanoplastik, galvanische Vergoldung, Versilberung, Verkupferung u. s. w.). Zunächst interessiren uns hier die galvanoplastischen Abformungen in Kupfer für den illustrirten Druck. Sämmtliche Holzschnitte in diesem Werke sind von solchen Abformungen gedruckt. Früher druckte man unmittelbar von dem Holzstocke, auf welchem bekanntlich die Zeichnung erhaben ist. Der Holzstock kann eine sehr grosse Zahl von Abzügen liefern, mehr als Metall, aber jedes Sandkörnchen im Papiere trägt zu seiner Zerstörung bei; er muss, wenn beschädigt oder abgenutzt, neu angefertigt werden. Abklatsche (*Clichés*) und Abgüsse, den Stereotypplatten ähnlich, geben theils keine guten, scharfen Abzüge, theils werden sie zu bald abgenutzt. Jetzt bleibt der Holzstock unversehrt, er wird deponirt, man macht von ihm eine beliebige Anzahl von galvanoplastischen Abformungen in Kupfer, welche die Zeichnung in aller Schärfe wiedergeben.

Der in dem Folgenden beschriebene Apparat eignet sich zu Abformungen von Holzschnitten und ähnlichen flachen Abformungen, z. B. Münzen, Medaillen ganz vortrefflich. In einem vierseitigen, 4 bis 8 Zoll tiefen, sorgfältig gekitteten und dick mit Asphaltfirniss ausgestrichenen hölzernen Kasten hängt ein kastenförmiger Einsatz, der etwa einen Zoll vom Kasten absteht und der eine, um 2 bis 4 Zoll geringere Tiefe hat. Derselbe besteht aus einem hölzernen Rahmen, welcher unten mit lohgarem Kalbleder überspannt ist. Das Einhängen dieses Einsatzes wird ermöglicht durch Latten, welche auf zwei Seitenwänden desselben aufgenagelt sind und welche über den Kasten hinausreichen. Man kann diese Latten in der Mitte höher werden lassen und hier mit einer breiten Oeffnung für die Finger versehen; sie dienen dann als Handhaben beim Herausnehmen des Einsatzes. In dem Einsatze hängt, dicht an-

schliessend, ein zweiter Einsatz. Dieser besteht aus einem Messingrahmen, welcher unten mit nicht sehr dichtem Leinenzeuge oder Baumwollenzeuge überspannt ist. Der Rahmen ist unten rechtwinkelig nach einwärts gebogen, so dass ein Rand entsteht, welcher, mit kleinen Oeffnungen versehen, gestattet, dass das Zeug fest genähet werde. Auf diesem Rande ruhen auch eine oder mehrere Zinkplatten auf, welche in den Einsatz gelegt werden. Die beim Aufgelöstwerden des Zinks zurückbleibenden Unreinigkeiten (Schlamm) werden durch diesen mit Zeugboden versehenen Einsatz von dem Lederboden des anderen Einsatzes fern gehalten; dies ist sein Zweck. Ueber die Zinkplatten wird eine Kupferplatte von fast der Grösse des Einsatzes gelegt; von dieser erhebt sich an der einen Seite, in der Mitte, ein Kupferstreifen über den Einsatz, biegt sich dann zunächst rechtwinkelig nach aussen über den Rand der beiden Einsätze, und dann hier wieder nach aufwärts. Durch diese Kupferplatte und den Kupferstreifen wird die leitende Verbindung mit dem unteren Theile des Apparats hergestellt, wie es sich sogleich ergeben wird.

Auf den Boden des Kastens kommt ein dünnes Brett, auf welches die Formen der abzubildenden Gegenstände gelegt, resp. befestigt werden. Die Formen stehen, wenn mehrere vorhanden sind, durch Bleistreifen in leitender Verbindung mit einander und durch einen nach aufwärts gerichteten Kupferstreifen, welcher an dem vorhin erwähnten oberen Kupferstreifen dicht vorübergeht und mit diesem durch eine Schraubenklammer innig verbunden wird, in leitender Verbindung mit dem oberen Einsatze.

In den Kasten kommt Kupfervitriollösung, in welche man noch Krystalle des Salzes legt, so dass dieselbe gesättigt bleibt; in den Einsatz kommt Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist. Der Theil des Kupferstreifens, welcher sich in der Kupfervitriollösung befindet, und welcher nicht, zur Vermittlung der Leitung, metallische Oberfläche haben muss, wird mit Guttapercha überzogen oder mit Kautschukbändern umwickelt, damit sich nicht Kupfer darauf niederschlage.

Die Formen sind jetzt allgemein von Guttapercha [1]). Die Guttapercha wird mit Wasser gekocht, tüchtig geknetet und von allen fühlbaren, harten Körpern befreit, was am sichersten geschieht, wenn man sie zu dünnen Bändern auswalzt und die harten Punkte ausschneidet. Man legt dann einen Ballen der völlig gereinigten, mässig warmen (plastischen) Masse, bepinselt mit dem feinsten Graphitstaube, auf den ebenfalls mit Graphitstaub eingeriebenen, abzuformenden Gegenstand, z. B. den Holzstock, bringt das Ganze unter eine Presse, macht den Abdruck und lässt unter der Presse erkalten. Der abzuformende Gegenstand muss von einem Rahmen umgeben sein, welcher etwas höher ist als ersterer, und welcher der Wirkung der Presse eine Grenze setzt.

Die sorgfältig abgelöste Form wird mit höchst zartem Graphitstaube bepudert, und dieser mit Bürste und Pinsel in alle Vertiefungen gerieben, um die Form leitend für den galvanischen Strom zu machen [2]); so kommt

---

[1]) Ueber eine sehr empfohlene Formmasse aus Schellack und Stearinsäure siehe Dingler, pol. J. **141**, 228.

[2]) Der anzuwendende Graphit muss sehr rein sein, am besten zuvor gereinigter, der unreine Graphit leitet nicht gehörig. Die Reinigung kann auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Man schmilzt den gepulverten Graphit mit dem drei- bis

sie in den Apparat. In sechs bis acht Tagen ist die Ablagerung hinreichend stark. Die erhaltenen Abformungen werden zuerst auf der Rückseite mit leichtflüssigem Metalle unter Anwendung von Löthwasser (Lösung von Zink in Salzsäure) ausgelöthet, dann mit Blei ausgegossen oder bis zur beliebigen Dicke hintergossen.

Die Zinkplatten des Apparats werden täglich durch Abbürsten unter Wasser von dem Schlamme gereinigt, die Zinkvitriollösung abgelassen, die Einsätze ausgehoben und gereinigt, frisches schwefelsäurehaltiges Wasser in dieselben und Kupfervitriol oder gesättigte Lösung des Salzes in den Kasten gegeben.

Der vorstehend beschriebene Apparat ist der sogenannte horizontale Apparat. Einige geben dem vertikalen Apparate (Hänge-Apparate) den Vorzug, dessen Einrichtung bis auf die Lage der Theile und bis auf Modificationen, welche sich von selbst aufdrängen, jenem gleich ist. Der hölzerne, mit Asphalt ausgestrichene Kasten oder Trog ist mehr tief und lang als breit. In demselben hängt ein zweiter noch weit weniger breiter Trog (die Breite braucht nur einige Zoll zu betragen), dessen eine flache Seite aus Leder besteht. In diesen Trog kommt die Zinktafel oder kommen die Zinktafeln, eingehüllt in einen Sack, und die verdünnte Schwefelsäure. Die Formen werden in passender Weise auf einem Brette befestigt und dies wird in den äusseren Trog, gegenüber der mit Leder überzogenen Seite des inneren Troges gehängt. Damit es senkrecht hänge, beschwert man es unten mit Bleistücken. Die Formen stehen selbstverständlich in leitender Verbindung mit einander und es geht von denselben oben ein Kupferstreifen ab, welcher mit dem von der Zinktafel ausgehenden Metallstreifen durch Klammern oder Schrauben verbunden werden kann. An den Längsseiten des äusseren Troges, in welchen natürlich die Kupfervitriollösung sich befindet, bringt man oben durchlöcherte Rinnen von Kupferblech an, zur Aufnahme von Krystallen des Kupfersalzes, um die Lösung gesättigt zu erhalten.

Mit diesen Apparaten können auch Abformungen von gravirten Kupferplatten gemacht, und von der Abformung wieder Abformungen hergestellt werden, welche dann ganz der Kupferplatte gleichen und wie diese zum Kupferdruck anwendbar sind. So lässt sich eine Kupferplatte vervielfältigen (siehe unten).

Anstatt dieser einfachen Becquerel'schen constanten Kette (Erregungszelle von Becquerel), bei welcher die Metalllösung in die poröse Scheidewand (Leder, Haut) eindringt, dienen auch galvanische Batterien mit einer besonderen Zersetzungszelle, weil diese Einrichtung eine Erwärmung der Metallösung zulässt und weniger Verlust an Metalllösung verursacht. Deshalb wendet man dieselbe jetzt fast allgemein, nicht allein zum Versilbern und Vergolden an, sondern auch zum Verkupfern u. s. w.

---

vierfachen Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen wasserfreier Soda und Pottasche etwa eine Stunde lang, laugt die Masse aus, gibt den zurückbleibenden Graphit in verdünnte Salzsäure und laugt dann nochmals aus. Sollte sich beim Eintragen in die Säure Kieselsäuregallerte ausscheiden, so muss man nach Entfernung der Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium auskochen. Auch durch Erhitzen des Graphitpulvers mit concentrirter Schwefelsäure, Auswaschen, Auskochen mit Sodalösung und nochmaligem Auswaschen lässt sich die Reinigung ausführen.

Am gebräuchlichsten sind die constanten Batterien von Daniell[1]), Meidinger und von Bunsen, oder in grösseren Anstalten dynamoelektrische Maschinen. Das jetzt sehr häufig angewandte Meidinger'sche Element ist in Fig. 204 abgebildet. *Z* ist ein Zinkcylinder, der sich

[1]) Früher wurde meistens die Daniell'sche Batterie benutzt. Billig und einfach wird dieselbe in folgender Weise hergestellt. In ein cylindrisches, einem grossen Bierglase ähnliches Glas, mit geraden Wänden, etwa 6 bis 8 Zoll hoch und 5 bis 4 Zoll weit, stellt man ein Gefäss von gleicher Gestalt, aus nicht glasirter, poröser Thonmasse, gewöhnlich verglühtem Porcellan. In das Gefäss wird ein hohler Cylinder von amalgamirtem Zinkblech gestellt, den man leicht durch Zusammenrollen aus amalgamirtem Zinkblech darstellt. In den Zwischenraum zwischen dem Thongefässe und dem Glase kommt ein cylindrisch gerolltes Kupferblech. Die Metallcylinder haben gleiche Höhe mit dem Gefässe und berühren dies nicht; man kann sie durch eingeklemmte Korkstücke davon entfernt und fest halten. Sowohl von dem Zinkcylinder, als auch von dem Kupfercylinder geht oben ein, ein Paar Zoll langer, ungefähr einen halben Zoll breiter Streifen aus, den man beim Schneiden der Bleche gebildet hat. Durch diese Streifen, welche man horizontal biegt, wird die Verbindung der einzelnen Elemente (Zink mit Kupfer, Kupfer mit Zink) mittelst Klammern oder Schrauben bewerkstelligt, und an ihnen werden schliesslich die Pole befestigt. Soll die Batterie in Thätigkeit gesetzt werden, so giesst man in die Thonzelle eine gesättigte Kochsalzlösung oder sehr verdünnte Schwefelsäure, in das Glas aber eine gesättigte Kupfervitriollösung, in welche man noch Krystalle des Salzes werfen kann. Um die Batterie ausser Thätigkeit zu setzen, öffnet man die Verbindungen, hebt die Kupfer- und Zinkcylinder aus den Lösungen, spült sie in Wasser ab und reinigt sie sorgfältig. Die Salzlösung wird weggegossen, ebenso die Kupferlösung, wenn sie die blaue Farbe verloren hat. Die Thonzellen stellt man zum Auslaugen in Wasser.

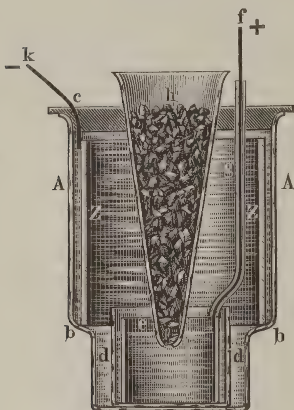
Anstatt des hohlen Zinkcylinders benutzt man auch einen massiven Zinkcylinder mit ausgebuchteten Seiten, so dass der Querschnitt ein Kreuz darstellt. Das Amalgamiren des Zinks geschieht sehr leicht, indem man dasselbe mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (Lösung von Quecksilber in Salpetersäure) und mit Quecksilber einreibt. Um das Eindringen der Kupferlösung in die poröse Thonmasse möglichst zu verhüten, legt man die Thonzellen einige Zeit in die Salzlösung oder verdünnte Schwefelsäure, damit sie von dieser durchdrungen werden, dann erst bringt man sie in die Gläser und giesst nun die Kupferlösung in diese. Der untere Theil der Thonzellen wird von Kupfer, das sich krystallinisch in der Thonmasse ablagert, leicht zersprengt; man verhütet dies dadurch, dass man diesen unteren Theil in schmelzende Stearinsäure (Masse der Stearinkerzen) eintaucht, so damit tränkt und undurchdringlich macht. Man findet jetzt auch Thonzellen, welche unten glasirt sind. Das Reinigen des Kupfercylinders wird am besten mittelst verdünnter Salzsäure bewerkstelligt; das Reinigen des Zinkcylinders geschieht am besten auf folgende Weise. Man bindet um den zu reinigenden Cylinder einen gut ausgeglühten Kupferdraht und setzt denselben mit einem entsprechend grossen Stücke Gusseisen in Verbindung, indem man das andere Ende des Kupferdrahtes um dies wickelt. So verbunden legt man die Metalle in ein Gefäss, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet (1 Thl. Säure, 30 Thle. Wasser). Es beginnt am Eisen lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas und die schwarze, das Zink bedeckende Kruste fängt an, sich zu lösen. Man wendet den Zinkcylinder von Zeit zu Zeit um und bürstet ihn auch wiederholt unter Wasser mit einer scharfen Bürste ab. Nachdem er völlig blank, wird er abgespült und rasch getrocknet.

In der Bunsen'schen Batterie ist bekanntlich der Kupfercylinder der Daniell'schen Zellen durch einen Cokescylinder ersetzt. In die Thonzelle kommt verdünnte Schwefelsäure, in die Glaszelle concentrirte Salpetersäure.

Brauns empfiehlt sehr die von Smee construirte Batterie, platinirtes Silberblech, umgeben von amalgamirtem Zinkblech, mit einer einzigen erregenden Flüssigkeit aus 1 Thl. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser, welche eine lange andauernde constante Wirkung hat und bei welcher während der Operation keine Gasentwickelung stattfindet. Die metallischen Elemente sind in einem Holzrahmen so befestigt, dass man sie gleichzeitig in die Gefässe mit der Säure

in dem unten sich verjüngenden Glasgefässe *A* befindet und bei *b* aufruht. In dem unteren engeren Theile des Gefässes *A* befindet sich ein zweites kleineres Glasgefäss *d* und in diesem ein Kupfer- oder Bleiring (der sich bald mit einer Kupferschicht überzieht) *e*. In der Mitte des Ganzen hängt in einem auf dem Rande des Gefässes ruhenden Holzdeckel das trichterförmige Glasgefäss *h*, dessen unteres Ende in den Kupferring *e* hinabreicht und dessen untere Oeffnung mit einem Korke verschlossen ist, in dessen Umfang einige Rinnen eingeschnitten sind. Der Trichter *h* wird mit Kupfervitriolstücken, das Ganze mit Bittersalzlösung gefüllt. Nach der Grösse oder Menge der zu verkupfernden, resp. zu versilbernden u. s. w. Gegenstände und nach der Natur des zu fällenden Metalles werden 2, 3 oder 4 Meidinger'sche oder Bunsen'sche Elemente mit einander verbunden, ja zuweilen reicht ein Element aus. Zum Verkupfern sind mehr Elemente erforderlich als zum Vergolden, zum Vergolden mehr als zum Versilbern oder Verbleien.

Fig. 204.



Als Zersetzungszelle benutzt man gusseiserne Gefässe, gusseiserne emaillirte Gefässe, Porcellangefässe. Die Metalllösung kommt in diese; der mit dem Metalle zu überziehende Gegenstand wird mit dem Zinkpole (dem negativen Pole, der negativen Elektrode, Kathode) der Batterie durch gut ausgeglühten Draht (reinen Kupferdraht) verbunden und in die Lösung eingelegt oder eingehängt, nachdem zuvor an dem positiven Pole der Batterie (dem Kupferpole, der positiven Elektrode, Anode) ein Platinblech oder ein ausgeglühtes Blech von dem Metalle, welches niedergeschlagen werden soll, befestigt worden und in die Lösung gebracht ist. Im letzteren Falle löst sich von dem Metalle dieses Pols in dem Maasse auf, als sich Metall aus der Lösung an jenem Pole niederschlägt, bleibt also die Metalllösung immer mit Metallsalz gesättigt.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass Metalllösungen, in denen die Metalle mit kräftigen Halogenen (z. B. Chlor) oder die Metalloxyde mit starken Säuren verbunden sind, sich nur selten zur Herstellung von Metallüberzügen mit Hülfe der constanten Batterie eignen, dass dichte, glänzende Metallniederschläge dadurch meistens nicht, wenigstens nicht ohne Weiteres erhalten werden. Sehr geeignet sind alkalische Lösungen von Cyanver-

---

tauchen kann. Brauns wendet ausgepichte Bleigefässe an (siehe auch Handwörterb. d. Chem. Art. Galvanoplastik). Die Platinirung des Silberbleches geschieht auf folgende Weise. 1 Loth Platin wird in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in $2^1/_2$ Pfund Regenwasser gelöst und der Lösung 6 bis 7 Loth concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem man die Silberplatten einige Augenblicke in concentrirte Salpetersäure eingetaucht hat, werden sie an den Zinkpol, ein Platinblech an den Kupferpol einer Batterie gehängt. Sie bedecken sich mit einem grauen Ueberzuge von Platin. Auch mittelst eines einfachen Zink-Blasen-Apparats lässt sich die Platinirung recht gut bewerkstelligen.

bindungen der Metalle und alkalische Lösungen von Metalloxyden resp. Metalloxydsalzen, oder Lösungen von weinsauren oder oxalsauren Metallen in weinsaurem oder oxalsaurem Alkali.

Die Erfahrung hat ferner gezeigt, dass sich auch Metalllegirungen als fest haftender gleichförmiger Ueberzug niederschlagen lassen. Die Metalllösung muss dazu die Metalle in dem erforderlichen Verhältnisse enthalten und es muss resp. die Anode aus einem (geglühten) Bleche der Legirungen oder aus einzelnen Blechen der verschiedenen Metalle bestehen, in welchem letzteren Falle sich die Zusammensetzung der Legirung durch verschieden tiefes Eintauchen der einzelnen Bleche in die Lösung beliebig abändern lässt. Man kann auf diese Weise z. B. Bronze, Messing, Neusilber fällen, also verbronzen, vermessingen, verneusilbern.

Sehr schöne Verkupferung, namentlich auch von Eisen und Zink, wird mit einer Lösung von Kaliumkupfercyanür, das ist mit einer Lösung von Kupfercyanür in Cyankaliumlösung, erhalten. Man bereitet das Kupfercyanür durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von Cyankalium. Das Cyanür wird ausgewaschen und langsam ein wenig getrocknet.

Hossauer[1]) stellt die Verkupferungsflüssigkeit dar durch Auflösen von 100 g Kupfercyanür in einer Lösung von 500 g Cyankalium in 3 l Wasser, bei gelinder Wärme, Zugeben von noch 2 l Wasser, viertelstündiges Kochen der Flüssigkeit in einem emaillirten gusseisernen Gefässe, Abgiessen des klaren und Filtriren des trüben Restes. Die Flüssigkeit wird für die Verwendung noch mit der Hälfte bis dem Zweifachen ihres Volumens Wasser verdünnt.

Die sorgfältig gereinigten Gegenstände (von Zink, Zinn, Blei, Eisen, Stahl) kommen sogleich in die Verkupferungsflüssigkeit und werden am Zinkpole befestigt. Am Kupferpole wird ein Streifen geglühten Kupferblechs von entsprechender Breite und Länge befestigt; er erhält die Flüssigkeit auf constantem Kupfergehalte. Der Kupferniederschlag muss hinreichend stark gemacht werden, wenn man ihn nicht vergolden oder versilbern will, er bekommt sonst Flecken an der Luft.

Eine schöne matte Verkupferung resultirt, wenn die Verkupferungsflüssigkeit für Zinn und Zink auf 20° bis 25° C., für Eisen und Stahl auf 40° bis 50° C. erhalten wird, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers.

Die Reinigung des zu verkupfernden Zinks wird dadurch bewerkstelligt, dass man dasselbe in einer Lösung von 10 bis 15 Aetzkali in 100 Wasser an dem Kupferpole einer Batterie befestigt, während als Zinkpol eine Messingplatte von angemessener Grösse dient. Bei frisch gegossenen Arbeiten von Zink, Zinn und Blei genügt es, sie nur eine halbe Stunde in die Lauge zu legen, oder sie mit scharfer Lauge zu bestreichen und nach einiger Zeit mit gesiebtem Sande zu überbürsten.

Zum Verbronzen oder Vermessingen dient folgende Flüssigkeit. Man löst Chlorzink in möglichst wenig heissem Wasser, ebenso Kupfervitriol in heissem Wasser. Von einer Lösung aus 100 g Cyankalium in 1 Liter warmen Wassers gibt man nun zu der Kupfervitriollösung so viel, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kupfercyanür wieder gelöst und die grasgrüne Lösung vollkommen klar geworden ist. In diese Lösung giesst

[1]) Pharm. Centralbl. f. 1855, 631.

man nach und nach von der Zinklösung, unter Umrühren, bis weissliche Trübung eintritt. Dann giesst man die Flüssigkeit in einen emaillirten Kessel, erhitzt sie, nach Zusatz von 2 Liter Wasser, zum Sieden, lässt abkühlen und filtrirt. Mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, ist sie dann zu dem Gebrauche fertig.

Der gereinigte Gegenstand wird am Zinkpole befestigt, am Kupferpole ein geglühter Messingstreifen. Das Bad wird auf 30° C. erhalten. Eine leichte Ablagerung von Messing ist ungenügend, weil auf dieser Flecken entstehen; die Ablagerung muss Papierstärke haben. Man kann den Farbenton hell halten durch Anwendung von schwachen Elementen, dunkler, tombackartig durch stärkere Elemente. Auch mit der Anode von Messing kann man auf Veränderung des Farbentons hinwirken. Die bronzirten Sachen können vergoldet werden, man kann sie *vert antique* machen u. s. w.

Andere lassen die Verkupferungsflüssigkeit, die Lösung, worin Kaliumkupfercyanür enthalten, einfach durch Zugeben von Cyankalium zu einer Lösung von Kupfervitriol oder Grünspan bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlags bereiten, oder durch Digestion von Cyankaliumlösung (1 Salz, 6 Wasser) mit Kupferhammerschlag (Kupferasche) bei 70° R. und Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser.

Zum Vermessingen gibt Heeren die folgende Anleitung: Man löst

1 Thl.	Kupfervitriol	in	4	Thln.	Wasser,
8 Thle.	Zinkvitriol	„	16	„	„
18 „	Cyankalium	„	36	„	„

Die Lösungen werden vermischt; durch Zusatz von Cyankalium befördert man das Aufgelöstwerden des entstandenen Niederschlags, dann verdünnt man die ganze Mischung mit 250 Thln. Wasser. Heeren empfiehlt zwei Bunsen'sche Elemente. Als Anode dient eine ausgeglühte Messingplatte, mittelst eines Messingdrahtes (ausgeglüht) mit der Kohle des einen Elementes verbunden, der zu vermessingende Gegenstand wird als Kathode mittelst eines Kupferdrahtes (ausgeglüht) mit dem Zink des anderen Elementes verbunden. Die Zersetzungsflüssigkeit muss bis fast zum Sieden erhitzt werden. Soll der Messingniederschlag auftreten, so muss sich an der Kathode unter Aufbrausen Wasserstoff entwickeln. Sind alle nöthigen Bedingungen erfüllt, so entsteht ein Messingüberzug schon in einigen Minuten. Kupfer, Zinn, Zink, Britanniametall sind auf diese Weise vermessingt worden. Eisen lässt sich am schwierigsten überziehen. Je grösser die Gegenstände, desto kräftiger muss natürlich auch der galvanische Strom sein.

Eine Lösung von 1 kg Pottasche, 75 g essigsaurem Kupfer, zuvor mit $^1/_2$ Liter Ammoniakflüssigkeit versetzt, 130 bis 150 g Zinkvitriol und 64 g Cyankalium in 25 Liter Wasser soll ebenfalls zum Vermessingen dienen können. Zum Verkupfern wird der Zinkvitriol weggelassen.

Norris und Johnson empfehlen die folgenden Flüssigkeiten. Zum Ueberziehen mit Messing: $^1/_2$ kg kohlensaures Ammonium, $^1/_2$ kg Cyankalium, 62 g Cyankupfer, 31 g Cyanzink aufgelöst in ungefähr $4^1/_2$ Liter Wasser. Diese Flüssigkeit kann auch auf die Weise dargestellt werden, dass man das kohlensaure Ammonium und Cyankalium in Wasser auflöst, und ein grosses Blatt Messing als Anode, ein kleines Stück Metall als Kathode in

die Lösung bringt. Es löst sich das Messing mit Wasserstoffentwickelung. Die Messinglösung kann kalt angewandt werden, in vielen Fällen ist Erwärmung auf 65°, ja bis nahe 100° C. besser. An der Kathode muss immer Wasserstoff entweichen, und es ist gut, eine Anode von grossen Dimensionen anzuwenden. Legt sich das Kupfer zu reichlich ab, so gibt man der Lösung kohlensaures Ammonium hinzu, oder man mässigt die Temperatur; scheidet sich Zink zu reichlich aus, so setzt man Cyankalium zu und erwärmt stärker. — Für Neusilberüberzug: Dieselbe Lösung von kohlensaurem Ammonium und Cyankalium und darin Cyannickel, Cyanzink und Cyankupfer gelöst oder mittelst einer Neusilberplatte als Anode.

Gountier[1]) empfiehlt zum Verkupfern, Verbronzen u. s. w. die folgenden Flüssigkeiten:

Zur Verkupferung. Destillirtes Wasser 1000, gelbes Blutlaugensalz 40, unterschwefligsaures Kupferoxydul 20, kohlensaures Kalium 20.

Das unterschwefligsaure Kupferoxydul wird erhalten durch Zersetzung von unterschwefligsaurem Calcium mittelst Kupfervitriol, oder durch Digestion des Calciumsalzes mit kohlensaurem Kupfer; das Präparat ist eine farblose, süss schmeckende Flüssigkeit. — Zur Bereitung des unterschwefligsauren Calciums wird Kalkhydrat mit Schwefel und Wasser gekocht und in die gelbe Flüssigkeit Schwefligsäuregas bis zur Entfärbung geleitet. Abgedampft bei 60° C. resultiren lange, sechsseitige Säulen.

Gibt man zur Verkupferungsflüssigkeit 25 Zinkvitriol, so entsteht die Flüssigkeit zum Vermessingen.

Zum Verneusilbern werden die Chlorüre von Kupfer, Zink und Nickel in dem Verhältnisse in Wasser gelöst, als die darin enthaltenen Metalle Neusilber bilden; die Lösung wird dann mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium vermischt, bis der entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, hierauf wird auf den Liter 5 g Ammoniakflüssigkeit zugegeben.

Zum Verbronzen von Schmiedeeisen oder Gusseisen dient die Lösung von: destillirtem Wasser 1000, gelbem Blutlaugensalz 58, Kupferchlorür 15, Zinnsalz 40, unterschwefligsaurem Natrium 40.

Die Bäder werden in gusseisernen Kesseln gelinde erwärmt und die zu überziehenden Metallgegenstände, wie bekannt, mit dem Zinkpole der Batterie verbunden.

Sorin u. Comp.[2]) lassen die Verkupferung des Eisens in der Lösung von Cyankupfer in Cyankalium beginnen, und vollenden sie dann in der mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfervitriollösung. Das Cyankupferbad enthält im Liter 40 bis 50 g Cyankalium und ist mit Kupfer gesättigt. Die Eisenwaaren werden darin der Wirkung der galvanischen Batterie eine Stunde lang ausgesetzt. Die Batterie soll aus vielen kleinen Elementen bestehen, und es soll an der Oberfläche des Eisens lebhafte Wasserstoffentwickelung stattfinden. Die Kupfervitriollösung erhält eine Concentration von 20° B. und wird mit Schwefelsäure versetzt, bis sie 22° zeigt. Man bringt die Gegenstände nicht eher in das Bad, als bis sie mit der Batterie verbunden sind, die mit der Oberfläche im Verhältniss stehen muss. — Es kann auch dem Eisen erst ein galvanisirter dünner Bleiüberzug durch eine Auflösung von Bleioxyd in 10procentiger Kalilauge gegeben

---

[1]) Dingl. pol. J. **150**, 378. — [2]) Ebend. **140**, 206.

werden, wobei die positive Elektrode aus einer Bleiplatte gebildet ist, dann bringt man es in das Kupfervitriolbad.

Oudry [1]) überzieht die zu verkupfernden gusseisernen Gegenstände zuerst mit einem sehr flüssigen, leicht abtrocknenden Firniss, macht dann die Oberfläche durch Graphit leitend, senkt sie hierauf in ein Kupfervitriolbad und setzt sie mit einem Stücke gerolltem Zink in Verbindung, das in einem Sacke aus dichtem Segeltuch in stark verdünnter Säure sich befindet. Oudry nennt das Verfahren das directe. Sollte sich die Verkupferung nicht leicht ablösen?

Zur Verzinkung von Eisen eignet sich, nach Elsner, eine Lösung von kohlensaurem Zink in wässeriger schwefliger Säure oder eine Lösung von Chlorzink-Chlorammonium. Die Lösungen müssen verdünnt sein und der galvanische Strom schwach. (Ueber Verzinken von Eisen siehe auch bei Eisen.)

Um galvanisch verkupferten Gegenständen eine dunkelbraune Bronzefarbe zu geben, werden dieselben mit verdünnter Salpetersäure blank gebeizt und mit einer mit Weingeist angerührten Mischung überstrichen, bestehend aus 3 Thln. Eisenroth und 2 Thln. Graphit. Nach 24 Stunden wird der Ueberzug abgebürstet. Vermehrung des Graphits macht die Bronze dunkler. Vermessingte Gegenstände werden erst verkupfert, durch Eintauchen in eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol. Auch für Kupfer und Messing selbst ist begreiflich das Verfahren anwendbar. Für die eigentliche Bronzefarbe werden die in beschriebener Weise behandelten Gegenstände wiederholt mittelst einer weichen Bürste mit einer Lösung von 2 Thln. Salmiak, $^1/_2$ Thl. Sauerkleesalz in 120 bis 180 Thln. Essig betupft. — Galvanisch versilberte Zinkgussgegenstände erhalten eine dunkle, fast schwarze Färbung durch Ueberstreichen mit einer verdünnten Lösung von Schwefelleber [2]). — Eine grüne Kupferpatina lässt sich auf Zink ohne vorhergehende galvanische Verkupferung dadurch herstellen, dass man dasselbe mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kupfer überstreicht, bis zur Verkupferung, dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammonium (Elsner). In grossen Anstalten sind gleichzeitig eine Reihe von Bädern der verschiedenen Metalle, Kupfer, Silber, Nickel u. s. w. aufgestellt, und eine dynamoelektrische Maschine liefert für alle Bäder den elektrischen Strom. Fig. 205 zeigt das Innere einer solchen Anstalt. *a* ist die für den gesammten Betrieb dienende Maschine (von Weston), von einer an der Decke gelagerten Riemenscheibe mit Ausrückvorrichtung angetrieben. Von hier aus gehen die Ströme nach den beiden in der ganzen Länge der Fensterwand sich hinziehenden Hauptleitungsdrähten, von wo dann die Einzelleitungen nach den betreffenden Gefässen abgezweigt sind.

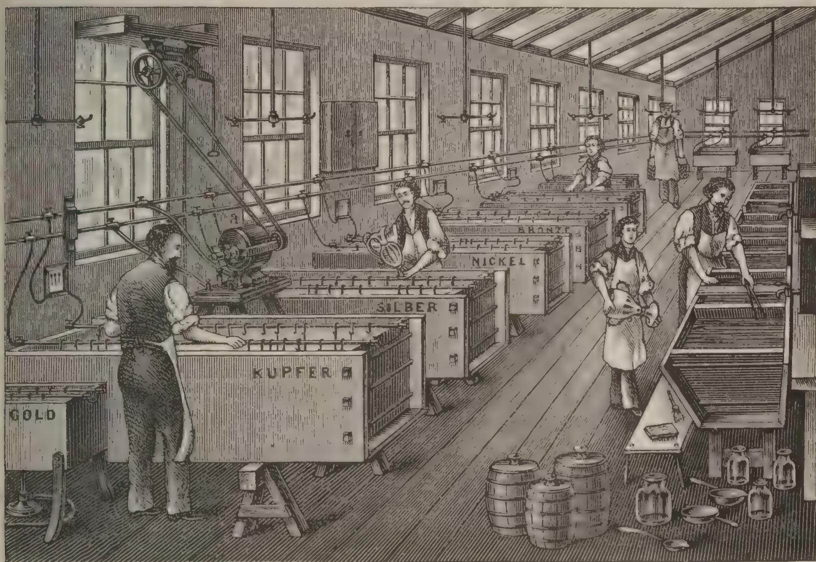
Es ist oben S. 959 angegeben worden, dass man die für den Kupferdruck bestimmten gestochenen Kupferplatten galvanoplastisch vervielfältigen kann. Das Ablösen der galvanoplastisch gebildeten Form von der gestochenen Platte hat aber bisweilen Schwierigkeit, und eben so gelingt die Abtrennung der in diese Form niedergeschlagenen Platten nicht immer leicht. Auch geben die galvanoplastisch erhaltenen Kupferplatten gute Abzüge in noch geringerer Zahl als die gestochenen Platten. Gestochene

---

[1]) Dingl. pol. J. **144**, 37. — [2]) Ebend. **147**, 237.

Stahlplatten zeigen sich bekanntlich bei Weitem dauerhafter, aber sie bereiten dem Künstler bei Weitem grössere Schwierigkeiten. Es ist deshalb von ausserordentlicher Wichtigkeit, dass man die gestochenen Kupferplatten und selbstverständlich auch die davon galvanoplastisch erhaltenen

Fig. 205.



Nachbildungen galvanisch mit einer dünnen Eisenschicht zu überziehen vermag, welche eine so bedeutende Härte besitzt, dass die Kupferplatten dadurch gleichsam verstählt, in Stahlplatten umgewandelt werden. Man benutzt dazu eine Lösung von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln Eisenvitriol in 8 Thln. Wasser, welche schon früher von Böttger zum Ueberziehen von Kupfer, Messing u. s. w. mit Eisen empfohlen und angewandt worden ist. Die sorgfältigst gereinigte Kupferplatte kommt, verbunden mit der negativen Elektrode der Batterie, in die mit der Metalllösung gefüllte Zersetzungszelle, als welche zweckmässig ein Trog von entsprechender Höhe oder Länge dient, der sehr eng, nur etwa 2 Zoll weit ist. Der Kupferplatte gegenüber kommt eine Eisenplatte (Eisenblech), eher noch grösser als jene, welche mit der positiven Elektrode der Batterie in Verbindung steht. In 5 bis 15 Minuten ist der Ueberzug spiegelblank und hinreichend stark gebildet. Bei grösserer Dicke blättert er sich ab. Während der Operation wird die Kupferplatte vorsichtig hin und her bewegt, damit schwarze Flocken, welche in der Flüssigkeit entstehen, nicht anhaften. Man wäscht die Platte rasch ab, zuletzt mit Sodalösung, trocknet sie mit einem weichen Tuche ab und ölt sie ein. Wendet man eine Daniell'sche Batterie an, so muss die Kupferfläche derselben so gross sein, wie die zu verstählende Kupferplatte; ein Bunsen'sches Element reicht meistens aus. Es darf sich kein Wasserstoff an der Platte entwickeln. Die Eisenlösung muss völlig frei sein von Oxyd, man muss sie

mit Eisen (Nägeln) erhitzen und über Eisen aufbewahren. Der Eisenüberzug kann von gebrauchten Platten durch verdünnte Schwefelsäure entfernt und dann erneuert werden (Jacquin, Meidinger[1]). Elsner[2]) gibt an, dass man zum Drucke bestimmte Kupferplatten auch mit Nickel galvanisch überziehen könne, was den Vorzug habe, dass die Platten nicht rosten.

Um den, anstatt mit Zinkamalgam, mit Silber, auf nassem Wege belegten Glasspiegeln einen schützenden Ueberzug zu geben, lässt Liebig auf das Silber eine galvanische Ablagerung von Kupfer, Gold oder Nickel machen. Die versilberte Glastafel wird mit dem Zinkpole einer Bunsen'schen Batterie verbunden, eine Kupfertafel von der Grösse der Spiegeltafel mit dem Kupferpole. Beide Tafeln werden in die resp. Metalllösungen eigesenkt, die sich in einem hölzernen, innen mit Guttapercha überzogenen Kasten befinden. Nach 10 bis 25 Minuten ist die auf dem Silber abgelagerte Metallschicht hinlänglich stark; die Tafel wird abgespült und getrocknet.

Die hierzu erforderliche Kupferlösung ist eine Lösung von 25 Thln. Kupfervitriol in 100 Thln. destillirtem Wasser oder Regenwasser, vermischt mit 56 Thln. einer Lösung von Seignettesalz (weinsaurem Natrium-Kalium), welche die Hälfte ihres Gewichts Salz enthält und mit soviel Kali, Natron oder Ammoniak, dass der entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt aufbewahrt; sie muss völlig neutral sein.

Die Goldlösung ist eine Auflösung von 1 Thl. des Doppelsalzes aus Chlorgold und Chlornatrium in 120 Thln. Wasser, vermischt mit 2 Thln. Natron.

Die Nickellösung ist eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Nickeloxydul in 40 Thln. Wasser und vermischt mit schwachem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit[3]).

Zur galvanischen Verkupferung von Glas und Porcellan, z. B. von Retorten und Schalen, macht man die Oberfläche dadurch leitend, dass man sie, so weit die Verkupferung gehen soll, mit einem dicken Breie von Flussspath und Schwefelsäure bestreicht, diesen nach 24 Stunden abwäscht und die rauh gewordene Fläche mit höchst zartem, geglühtem Graphitpulver bepinselt. Wenn das Aetzgemisch nach 24 Stunden nicht gehörig eingewirkt haben sollte, wird es wiederholt aufgetragen (Elsner). Nach Mohr lässt sich die Oberfläche auch dadurch leitend machen, dass man sie dünn mit Copallack (oder Asphaltmastixfirniss) überzieht und auf den Ueberzug, nachdem er hinreichend haftend geworden, Bronzepulver aufstreut und aufpinselt. Von Porcellanschalen löst sich dann aber beim Erhitzen derselben der Ueberzug leicht als Calotte ab, und man kann daher das Verfahren benutzen, um auf galvanoplastischem Wege Kupferschalen darzustellen, die, wenn vergoldet oder versilbert, zu manchen Zwecken geeignet sind. Fig. 206 zeigt den Apparat, wie ihn Mohr zur Verkupferung einer Retorte empfiehlt.

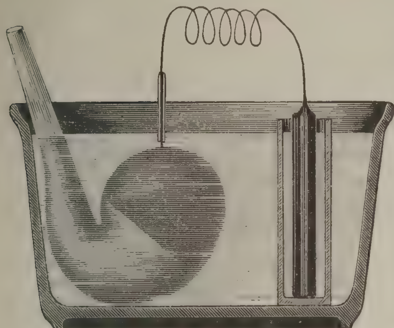
In einem geräumigen steinzeugenen Gefässe, worin sich die Kupfervitriollösung befindet, steht die poröse Thonzelle mit schwefelsäurehaltigem

---

[1]) Dingl. pol. J. **152**, 359; Chem. Centralbl. 1859, 519. — [2]) Elsner, Mittheilungen 1858 bis 1859, 31. — [3]) Dingl. pol. J. **151**, 284; Chem. Centralbl. 1859, 205.

Wasser und dem Zinkcylinder. Statt dieser Thonzelle kann auch ein abgesprengter hohler Glascylinder, unten mit Blase überbunden, genommen werden; derselbe muss aber in der Flüssigkeit hängen. Wo der leitende Draht in die Kupfervitriollösung taucht, ist er, natürlich die Spitze ausgenommen, mit einem schützenden Ueberzuge bedeckt, z. B. in eine Glasröhre eingekittet oder mit Guttapercha oder Kautschuk bekleidet. Der zu verkupfernde Gegenstand muss öfters umgelegt werden, da die Ablagerung des Kupfers am stärksten ist an der dem Zink zugekehrten Seite. Damit die Kupfervitriollösung gesättigt bleibe, hängt man in dieselbe kleine Beutel mit dem Salze. — Philipp empfiehlt, in die Kupfervitriollösung Bremerblau (kohlensaures Kupfer) zu legen oder zu hängen, um die freie Säure zu neutralisiren und die Lösung immer gesättigt zu halten.

Fig. 206.



Auch durch einfaches Eintauchen oder Anreiben lässt sich das Verkupfern oder Verbronzen ausführen [1]). Bei der jetzt so häufigen Benutzung von Zink zu Gussgegenständen ist namentlich das Verkupfern oder Verbronzen dieses Metalls von grosser Wichtigkeit. Die Verkupferungsflüssigkeit ist eine Auflösung von weinsaurem Kupfer in weinsaurem Kalium. Zur Darstellung derselben wird auf folgende Weise operirt: Man erhitzt ein Gemisch aus 12 Thln. gereinigtem und gepulvertem Weinstein mit 1 Thl. kohlensaurem Kupfer und 24 Thln. Wasser bis auf ungefähr 60° R., erhält das Ganze in dieser Wärme bis das Brausen aufgehört hat, und fügt dann noch so lange gepulverte Schlämmkreide in kleinen Portionen hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt. Es werden dazu ungefähr $3^1/_2$ Thle. Kreide erforderlich sein. Es resultirt eine dunkelblaue Flüssigkeit und daneben ein beträchtlicher Bodensatz von weinsaurem Calcium. Sobald dieser letztere sich abgelagert hat, giesst man die darüber stehende Flüssigkeit auf ein Filter und süsst den Bodensatz wiederholt, jedoch mit nicht mehr als 48 Thln. Wasser aus, indem man jedesmal absetzen lässt und die Flüssigkeit auf das Filter bringt.

Soll die Flüssigkeit zum Verkupfern benutzt werden, so legt man die sorgfältigst gereinigten Gegenstände ohne Weiteres hinein, so dass sie vollständig bedeckt sind. Der Niederschlag erfolgt sogleich und nimmt im Verlaufe einiger Minuten an Farbe zu, bis ein gewisser Sättigungspunkt eintritt. Sobald sich die Kupferfarbe in höchster Reinheit zeigt, nimmt man die Gegenstände heraus.

Die Gegenstände verkupfern sich um so schöner, je reiner und glänzender die Oberfläche ist, und besonders dann, wenn man eine schwache Verzinnung hat vorangehen lassen. Die Reinigung geschieht mit weinsaurem Kalium-Ammonium, das ist mit einer gesättigten Lösung von Weinstein in Ammoniakflüssigkeit. Man legt die Zinkgegenstände eine Stunde

[1]) Lüdersdorff, Dingl. pol. J. **112**, 129.

in die Lösung oder man vermischt die Lösung mit Schlämmkreide oder Thon und streicht den flüssigen Brei auf. Nach einiger Zeit reibt man sie mittelst eines Schwammes, einer Bürste u. s. w., welche mit einem breiigen Gemische aus Beize und feinem Sand benetzt sind, ab, bis die reine metallweisse Oberfläche des Zinks erschienen ist.

Die Verzinnung wird auf folgende Weise ausgeführt. Man erhitzt ein Gemisch von 2 Thln. gereinigtem Weinstein, 1 Thl. Zinnchlorid und 4 bis 5 Thln. Wasser bis auf ungefähr 60^0 R., verdünnt die entstandene Lösung von weinsaurem Zink-Kalium mit dem vierfachen Volumen Wasser, legt die zu verzinnenden Gegenstände ein, bis sich ein grauer Anflug von Zinn zeigt, nimmt sie heraus und bürstet sie, ohne sie abzuspülen, mit feinem Sande, dem man etwas Thon zufügen kann, bis sie vollkommen weiss und glänzend erscheinen.

Auch durch Anreiben kann die Verkupferung eben so leicht und schön bewerkstelligt werden. Es ist hierzu nichts weiter nöthig, als dass man in die Verkupferungsflüssigkeit so viel Schlämmkreide und feinen Sand einrührt, dass ein flüssiger Brei entsteht. Werden die Gegenstände mit diesem abgerieben oder gebürstet, wobei man eine reichliche Anwendung des Breies nicht versäumen darf, so verkupfern sie sich sehr bald. Das Anreiben wird beendet, wenn die Farbe reich genug ist.

Andere Metalle, namentlich Eisen, lassen sich ebenfalls mit dieser Verkupferungsflüssigkeit verkupfern. Man befestigt hierzu an den Eisengegenständen hier und da ein Stückchen Zinkdraht und legt sie in die Flüssigkeit ein oder man reibt sie mit der breiigen Masse aus Flüssigkeit und Schlämmkreide, der man Zinkfeilspäne zugesetzt hat, auf beschriebene Weise an. Am besten gelingt die Verkupferung in einer Mischung von Verkupferungs- und Verzinnungsflüssigkeit. Die unverdünnte Verzinnungsflüssigkeit wird mit 20 bis 30 Proc. der Verkupferungsflüssigkeit versetzt und das Ganze mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt. Es schlägt sich eine Legirung von Kupfer und Zinn mit sehr überwiegendem Kupfer nieder. Die Gegenstände dürfen nicht zu lange in der Flüssigkeit bleiben, weil sich sonst die Verkupferung wieder ablöst.

Wird 1 Thl. Zinnchlorid mit 12 Thln. Weinstein und 24 Thln. Wasser gekocht und die Flüssigkeit dann mit Kreide neutralisirt, so erhält man eine dickliche Masse, die nach dem Erkalten wieder dünnflüssig wird. Vermischt man diese mit Verkupferungsmasse, so hat man ein Gemisch, welches zum Verbronzen benutzt werden kann. Man muss das Zink mit der Mischung anreiben; es entstehen zwar Anlauffarben, aber diese verschwinden in dem Maasse als die Bronzirungsmasse ärmer wird und die mechanischen Frictionsmittel den Anlauf abreiben.

Vermischt man die Verkupferungsflüssigkeit mit 3 bis 10 Proc. Salmiak nnd verdickt man dieselbe durch Kreide und Sand zu einem Breie, so liefert sie durch Anreiben bei 3 Proc. eine schöne Tombackfarbe, bei 10 Proc. ein reines Messinggelb. Ebenso wirkt ein Gemenge aus 10 Thln. einer gesättigten Salmiaklösung, 1 Thl. kohlensaurem Kupfer, Kreide und Sand. Durch Zusatz von einer concentrirten Auflösung von weinsaurem Kalium lässt sich der Ton der Farbe verändern. Bei gleichen Theilen Salmiak und weinsaurem Kalium wird eine schöne Tombackfarbe erhalten.

Eine Flüssigkeit, in welcher sich Zink durch Einlegen mit Messing überzieht, wird auf folgende Weise erhalten. Man erhitzt nahe zum Sie-

den 1 Thl. Kupfervitriol, 1 Thl. Weingeist, 24 Thle. Wasser und gibt zu der Flüssigkeit, nachdem sie vom Feuer genommen ist, 24 Thle. Aetzlauge von 28° B. (1 Thl. Aetzkali oder Aetznatron in 3 Thln. Wasser) und 48 Thle. einer Lösung von neutralem weinsaurem Kalium. Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich auf Zink ein Ueberzug von warmer Messingfarbe nieder. Verlangt man kälteren Ton, so hat man die Menge des weinsauren Kaliums und der Aetzlauge zu verdoppeln. Die eingelegten Gegenstände müssen sorgfältig überwacht werden, sie nehmen nach 1 bis 2 Minuten langem Verweilen in der Flüssigkeit die reinste Farbe an, nnd werden von da an missfarbig. Abreiben mit Kreide macht etwaige Fehler gut.

Die Flüssigkeit kann auch zum Anreiben benutzt werden, doch enthält sie eigentlich zu wenig Kupfer. Besser wird sie für diesen Zweck, wenn man in der vorgeschriebenen Weise eine Flüssigkeit aus 1 Thl. Vitriol, 1 Thl. Weinstein, 12 Thln. Wasser, 12 Thln. Lauge und 12 Thln. weinsaurem Kalium bereitet. Diese gibt Tombackfarbe. Werden 12 Thle. Lauge mehr genommen, so erhält man Messing. Uebrigens kann das Anreiben nur mit Kreide oder doch nur unter Zuhülfenahme von wenig Sand verrichtet werden. Es entsteht anfangs gewöhnlich eine grüne Anlauffarbe, die aber beim fortgesetzten Reiben, wofern man die Gegenstände dazwischen nicht abgespült hat, verschwindet.

Für manche Gegenstände kann die Anlauffarbe erwünscht sein. Man erhält dieselbe sicher, indem man die erwähnte Flüssigkeit mittelst eines Pinsels aufstreicht, und die Gegenstände, wenn die Farbe gehörig satt ist, abspült. Wartet man zu lange, so wird der Ton bräunlich. Am besten wird diese grüne Bronze auf mattgebeizten Gegenständen und auf verkupferten erhalten. Auf glänzenden Flächen wird sie schillernd.

Durch diese alkalischen Flüssigkeiten lassen sich auch die bekannten Regenbogenfarben auf Zink sehr gut hervorbringen. Man löst 1 Thl. Kupfervitriol und 1½ Thl. Zucker in 5 Thln. Wasser und versetzt die Lösung mit 30 Thln. Lauge. In dieser Flüssigkeit nimmt Zink, nachdem es vorher geputzt ist, nach einem vorangehenden Kupferanfluge in folgender Reihe die schönsten Regenbogenfarben an: zuerst erscheint ein prachtvolles Gelb, darauf Roth, dann Violett, dann Blau, dann Grün. Hauptbedingung ist recht reine und glatte Oberfläche, besonders wenn man nur eine Farbe haben will. Sollte die Farbe nicht gleich zum Vorschein kommen, so braucht man den Gegenstand nur einmal abzuspülen und abzutrocknen und wieder ins Bad zu legen.

Ueber die galvanische Metallfärbung (Metallochromie, Nobilis' Farben) finden sich Mittheilungen von Bergeat und Wagner[1]). In Nürnberg und Fürth wendet man zum Färben der Glocken, Klingeln und dergleichen aus Messing, Rothguss u. s. w. folgendes Verfahren an. Man bereitet eine Lösung von 12 Aetznatron oder 14 Aetzkali in 150 Wasser, kocht dieselbe, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, mit 9 geschlämmter Bleiglätte eine halbe Stunde lang, lässt klären und giesst das Klare ab. Die Lösung wird in eine poröse Thonzelle gebracht, die man in eine Glaszelle stellt, worin ein Gemisch von 1 Salpetersäure und 20 Wasser enthalten ist. In diese Flüssigkeit kommt eine Platinplatte, in die Flüssigkeit der Thonzelle der zu färbende Gegenstand; jene wird mit dem

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1855. 46.

negativen Pole, dieser mit dem positiven Pole einer Batterie verbunden. Man sieht, dass die Anordnung umgekehrt wie beim Verkupfern ist. Die Farben entstehen durch Ablagerung einer dünnen Schicht von Bleisuperoxyd. Auf Stahl bringt man die Farben auf folgende Weise hervor. Man löst 4 Kupfervitriol und 6 weissen Zucker in 18 Wasser und versetzt die Lösung mit soviel starker Kalilauge, dass der anfangs entstehende Niederschlag gelöst wird. Auch auf Glockenmetall gibt diese Flüssigkeit einzelne Farben von ausgezeichneter Schönheit, so Blau und Violett, die Farben sind aber nicht so haltbar, wie die mit Bleioxyd-Natron erzeugten.

Ueber Versilberung und Vergoldung siehe bei Silber und Gold, über Verzinnung bei Zinn.

Schliesslich mag noch gesagt werden, dass man Gussgegenstände von Eisen auch dadurch bronziren kann, dass man sie mit genässten Bürsten aus Messingdraht oder Kupferdraht stark und hinreichend lange bürstet. An Oefen von der Karlshütte im Braunschweigischen, welche sich auf der Ausstellung in Paris befanden, waren einzelne Theile sehr schön auf diese Weise bronzirt [1]).

[1]) Die Literatur über Verkupfern, Vergolden u. s. w. ist sehr reichhaltig. Sehr empfehlenswerth: Ledebur, Die Metallverarbeitung, Braunschweig 1882, S. 219; Elsner, Die galvanische Vergoldung u. s. w. 3. Aufl. Berlin 1856. Siehe ferner Galvanoplastik im chemischen Wörterbuche. Elsner, chem.-techn. Mittheilungen, das polyt. Journal und Centralblatt und andere techn. Zeitschriften.

Silber.

Literatur: Proust, Gehl. J. 1, 508; J. Phys. 62, 211. — Stas, Untersuchungen über die chem. Proportionen, Leipzig 1867.

Zeichen: Ag (*Argentum*). — Atomgewicht = 108, nach Stas = 107·66 (H = 1), 107·93 (O = 16).

Das Silber gehört zu den verbreitetsten Metallen, und da es nicht selten gediegen angetroffen wird und leicht schmelzbar ist, so hat es schon in den ältesten Zeiten die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die alten Chemiker nannten es Luna oder Diana. Der griechische Name ἄργυρος ist von ἀργός, weiss, abgeleitet; von diesem der lateinische Name *argentum*.

Das Silber kommt auf denselben Lagerstätten wie das Blei vor. Das gediegene Silber findet sich krystallisirt (in Octaëdern), drahtförmig, haarförmig, in Platten, eingesprengt. Bisweilen wird es in sehr bedeutenden Massen angetroffen; so fand sich im Jahre 1857 auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg eine Platte von 60 Pfunden.

Die eigentlichen Silbererze sind das Schwefelsilber, Ag_2S (Silberglanz, Glaserz), und die Verbindungen des Schwefelsilbers mit Schwefelantimon, in denen häufig das erstere durch Schwefelkupfer und andere Schwefelmetalle, das letztere durch Schwefelarsen vertreten ist (Rothgiltigerz, Fahlerz u. s. w.). Auch Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber kommen vor, aber seltener. Fast aller Bleiglanz ist silberhaltig, d. h. enthält etwas Schwefelsilber, und ebenso sind die meisten Kupfererze silberhaltig (siehe hüttenmännische Gewinnung des Silbers). Mexiko, Peru, Chili, Californien liefern jetzt bei weitem die grösste Menge des Silbers.

Bemerkenswerth ist das Vorkommen geringer Mengen von Chlorsilber im Meerwasser (in 100 l 1 mg Ag); in den Metallbeschlag der Schiffe geht nämlich mit der Zeit Silber aus dem Meerwasser ein (Malaguti, Durocher, Sarzeau[1]). Schon Proust machte darauf aufmerksam, dass sich in dem Meerwasser das Silber silberbeladener untergegangener Schiffe theilweise finden müsse, da sich das Silber im Meerwasser in Chlorsilber verwandele und dies in salzhaltigem Wasser löslich sei[2]). Auch in mehreren Fucusarten, im Seesalz und in chemischen Producten aus Seesalz sollen geringe Mengen von Silber vorkommen. Forchhammer fand Silber in *Pocillopora alcicornis*. In der Asche von Landpflanzen ist es ebenfalls nachgewiesen.

---

[1]) Chem. J. 49, 421; s. ferner Field, Bleckrode, Piesse, Forchhammer, Pogg. Ann. 100, 349 und 102, 478; Chem. Centralbl. 1858, 189; Pol. Notizbl. 1860, 152; Wagn. Jahresber. 1857, 1853 und 1860. — [2]) Wagn. Jahresber. 1860, 93.

Das Metall.

Das reinste Silber des Handels ist das aus der Lösung von schwefelsaurem Silber, wie dieselbe in den Affiniranstalten bei der Behandlung des goldhaltigen Silbers mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, durch Kupfer gefällte Silber (siehe Gold). Es ist bis auf 2 oder 3 Tausendstel rein und für die meisten Verwendungen als reines Silber anwendbar. Die Silberhütten, welche Silber liefern, dessen Goldgehalt die Scheidung nicht lohnt, treiben die schliessliche Reinigung des Metalls durch Feinbrennen (siehe Gewinnung des Silbers) meistens nicht bis zur erreichbaren Beseitigung des Kupfers, weil das Silber zu Münzen und Silberwaaren ja doch mit Kupfer legirt wird, und solches Feinsilber enthält gewöhnlich auch noch grössere oder geringere Spuren von anderen Metallen, namentlich von Blei. Alle Silbermünzen der Staaten des Deutschen Reiches enthalten $^{9}/_{10}$ Silber ($^{900}/_{1000}$); von demselben Gehalte sind die französischen Silbermünzen; die englischen enthalten $^{925}/_{1000}$ reines Silber. Der Gehalt der Silberwaaren an reinem Silber ist bei uns am häufigsten $^{3}/_{4}$ ($^{720}/_{1000}$); sie sind 12löthig (siehe Legirungen des Silbers).

Zur Darstellung von reinem Silber aus kupferhaltigem, z. B. aus gemünztem Silber, ist von Stas [1]) eine Methode angegeben, die von allen die einfachste und bequemste ist. Sie beruht auf der vollständigen Reduction, die ammoniakalische Silberlösungen durch ammoniakalisches schwefligsaures Kupferoxydul oder durch ein Gemenge von schwefligsaurem Ammonium mit einem ammoniakalischen Kupfersalze erleiden. Die Reduction geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas über 60° beinahe augenblicklich vor sich. Man verfährt in folgender Weise: Geprägtes Silber wird in verdünnter und kochender Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und die rückständige Salzmasse geschmolzen. Dadurch wird öfter vorhandenes salpetersaures Platin zerstört [2]). Nach dem Erkalten löst man die salpetersauren Salze durch überschüssiges ammoniakalisches Wasser und überlässt die Lösung 48 Stunden lang der Ruhe. Dann filtrirt man die klare Flüssigkeit durch doppeltes Filtrirpapier und verdünnt sie darauf mit destillirtem Wasser so weit, dass sie nicht mehr als 2 Proc. ihres Gewichtes an Silber enthält. Um die Menge des schwefligsauren Ammoniums kennen zu lernen, welche nothwendig ist, um das Silber vollständig aus der Lösung zu fällen, erhitzt man ein bestimmtes Volum ammoniakalischer Lösung von schwefligsaurem Ammonium bis zum Kochen und bestimmt das Volum der Silber- und Kupferlösung, die durch dieses Salz entfärbt werden kann. Dann versetzt man die ganze Menge der silberhaltigen Lösung mit der berechneten Menge von schwefligsaurem Ammonium und überlässt das Gemisch 48 Stunden lang in einem luftdicht verschlossenen gläsernen Gefässe sich selbst. Dadurch scheidet sich etwa der dritte Theil des Silbers in Form eines Regens von krystallisirtem, weissgrauem, oft sehr glänzendem Silber aus. Dann decan-

---

[1]) Unters. über die Gesetze der chemischen Proport. 1867, S. 34. — [2]) Stas fand in französischen Silbermünzen wiederholt etwas Eisen und Nickel, sowie Spuren von Kobalt, Platin und Gold.

tirt man und erwärmt im Wasserbade auf 60 bis 70°, wodurch alles Silber vollständig reducirt wird, das mit Wasser vollständig ausgewaschen, darauf mehrere Tage mit concentrirtem Ammoniak behandelt und endlich aufs Neue mit reinem Wasser ausgewaschen wird. Um dies Silber in Barrenform zu bringen, wird es mit 5 Proc. seines Gewichtes geglühtem Borax, der 10 Proc. salpetersaures Natrium enthält, gemischt und mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln in einem irdenen, sogenannten Pariser Tiegel geschmolzen. Das geschmolzene Metall giesst man in eine Stangenform, die von innen mit einem Brei aus geglühtem und nicht geglühtem Kaolin überstrichen ist, reinigt die Silberbarren zuerst mit Sand, glüht sie darauf mit aus Weinstein dargestelltem Aetzkali und wäscht sie dann mit Wasser. Zum Zerschneiden bedient man sich eines Meissels aus gehärtetem Stahl, behandelt die erhaltenen Stücken mit concentrirter Salzsäure, um Spuren von anhaftendem Eisen zu entfernen, wäscht mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser, erhitzt bis zum Schmelzpunkte des Silbers und bewahrt die Silberstücke in einer mit eingeschmirgeltem Stopfen versehenen Flasche auf[1]).

Auch Chlorsilber ist zur Darstellung von reinem Silber ein sehr geeignetes Material, weil es diejenige Silberverbindung ist, welche sich mit Leichtigkeit vollkommen frei von anderen Metallverbindungen erhalten lässt. Man hat dann nur dahin zu sehen, dass die Abscheidung des Metalls aus dem Chloride auf eine Weise geschieht, welche die Möglichkeit einer Verunreinigung ausschliesst.

Zur Bereitung des Chlorsilbers, für unseren Zweck, wird Silber (Münzen u. s. w.) in reiner Salpetersäure gelöst; die Lösung wird verdünnt, einige Zeit hingestellt, dann decantirt oder filtrirt und nun mit Salzsäure gefällt, indem man einen Ueberschuss dieser Säure anwendet. Man erwärmt dann den Niederschlag in der Flüssigkeit, lässt ihn absetzen, giesst die Flüssigkeit ab, kocht ihn wiederholt mit verdünnter Salzsäure und wäscht ihn schliesslich mit heissem destillirtem Wasser aus, bis dies nicht mehr saure Reaction zeigt. Bei dem Auflösen des Silbers in Salpetersäure bleibt Gold ungelöst, wenn es vorhanden ist, ferner bleiben ungelöst die Oxyde von Zinn und Antimon, wenn diese Metalle vorkommen, und endlich bleibt auch eventuell Schwefelsilber ungelösst. Sollten Spuren dieser Körper sich nicht vollständig absetzen, so werden sie nachträglich, beim Erhitzen des Niederschlages von Chlorsilber in der Flüssigkeit, von dem verdünnten Königswasser gelöst. Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen, Zink, auch Quecksilber, Palladium und Platin bleiben als Chloride in Lösung, werden also auf diese Weise beseitigt (Varrentrapp[2]). Kochsalz darf nicht anstatt der Salzsäure zur Fällung des Silbers als Chlorsilber genommen werden, weil sich dann dem Chlorblei basisches Chlorwismuth und basisches Chlorantimon beimengen können.

Zur Abscheidung des Silbers aus dem Chlorsilber sind viele Methoden in Vorschlag gebracht worden. Sie theilen sich in solche, welche

---

[1]) Dumas macht darauf aufmerksam, dass solches Silber doch noch nicht ganz rein ist, sondern Sauerstoff absorbirt enthält. 1 kg Silber im Porcellanballon längere Zeit auf 400 bis 500° erhitzt, liefert innerhalb 6 Stunden 57 ccm reines Sauerstoffgas, entsprechend 82 mg, oder das Kilogramm Silber enthielt nur 999·918 g reines Silber (Compt. rend. **86**, 65; Ann. chim. phys. [5] **14**, 289). — [2]) Handwörterb. d. Chem. Artikel Silber.

die Abscheidung (Reduction) auf trocknem Wege bewerkstelligen, und solche, welche sie auf nassem Wege ausführen.

Nach Mulder und Varrentrapp mengt man das feuchte Chlorsilber mit soviel reinem trocknem kohlensaurem Natrium, dass dies die Hälfte vom Gewichte des Chlorsilbers beträgt, trocknet das Gemenge in einer Porcellanschale und verreibt es in einer Porcellanreibschale mit $^1/_6$ Salpeter zu Pulver. Man stellt nun einen Porcellantiegel in einen hessischen Tiegel, füllt den Zwischenraum mit feinem weissem Sande aus, schüttet auf diesen eine Lage gebrannten Borax und erhitzt in starkem Kohlenfeuer zum Glühen. Der Borax gibt auf dem Sande eine so feste Decke, dass bei dem späteren Ausgiessen des Metalls kein Sand herausfällt. In den glühenden Porcellantiegel trägt man das Gemenge in kleinen Antheilen mittelst eines silbernen Löffels ein. Die Reaction ist sehr heftig; es entweichen Kohlensäuregas und Sauerstoffgas (2 $AgCl$ und Na_2CO_3 geben 2 $NaCl$ und Ag_2 und O und CO_2), und verhütet man auch durch vorsichtiges Eintragen das Uebersteigen, so ist doch ein Verlust an Silber durch Verspritzen nicht zu umgehen. Schmilzt die Masse ruhig, so rührt man die Schmelze mit dem Rohre einer irdenen Pfeife wiederholt um, lässt dann das Silber sich zu Boden senken und sammeln und giesst es, nachdem der Tiegel etwas erkaltet ist, entweder in Wasser aus, oder in eine Form aus weissem Thon, je nachdem man das Metall gekörnt (granulirt) oder in Zainen haben will. Das erhaltene Metall kocht man schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure; die Zaine bürstet man ausserdem ab, dann kann man dieselben, nachdem sie ausgeglüht sind, zwischen Stahlwalzen stecken, worauf sie nochmals mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden.

Handelt es sich nicht um absolute Reinheit des Silbers, so kann die Reduction des Silbers auf angegebene Weise in einem gewöhnlichen hessischen Tiegel ausgeführt werden. Es bleiben dann aber an der rauhen Wand des Tiegels kleine Silberkugeln hängen, die man erhält, wenn man den Tiegel mit Wasser auslaugt. Elsner glasirt den Tiegel vor der Anwendung zur Reduction mit Boraxglas; Otto reibt ihn mit Kreide oder weissem Thon aus, um die Unebenheiten zu beseitigen. — Mohr lässt das Gemenge aus 1 Thl. Chlorsilber und $^1/_3$ wasserfreiem kohlensaurem Natrium in eine Arzneiflasche geben, diese in einem Tiegel mit Sand umhüllen und zum Glühen erhitzen. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser bleibt Silber fein zertheilt zurück. Das Verfahren ist für die Reduction kleiner Mengen von Chlorsilber sehr brauchbar. — Schon Bucholz empfahl die Anwendung von kohlensaurem Kalium zur Reduction des Silbers aus Chlorsilber; er liess das getrocknete Chlorsilber nach und nach in schmelzende gereinigte Pottasche eintragen. Das Spritzen ist hierbei sehr heftig.

Wegen des lästigen Aufschäumens bei der Reduction des Chlorsilbers durch kohlensaures Alkali hat Gay-Lussac gebrannten Kalk zur Reduction empfohlen. Es entsteht Chlorcalcium, und das Silber wird unter Entweichen von Sauerstoffgas abgeschieden. In der Münze zu Paris schmilzt man 10 Thle. Chlorsilber und 2 Thle. frisch gebrannten Kalk oder, nach Peligot, 10 Thle. Chlorsilber, 7 Thle. Kreide und 0·4 Thle. Kohlenpulver. Durch den Kalk und die Kohle kann natürlich Eisen in das Silber kommen, und da sich das Silber sehr leicht mit Kohlenstoff verbindet, so kann bei

Anwendung von Kohlenpulver kohlenstoffhaltiges Silber erhalten werden. Letzterer Umstand kommt auch bei der Reduction des Silbers aus Chlorsilber mittelst wasserstoffreicher organischer Stoffe in Betracht, welche Mohr empfohlen hat. Man mengt 3 Thle. Chlorsilber und 1 Thl. Colophonium, erhitzt das Gemenge, so lange noch brennbare Gase entweichen, setzt dann etwas Borax zu und gibt stärkere Hitze, um das Silber zusammen zu schmelzen. Der Wasserstoff des Harzes bewirkt vorzugsweise die Reduction, er entführt das Chlor als Chlorwasserstoff. Für Verwendungen des Silbers, bei denen der Kohlenstoffgehalt ohne Bedeutung ist, z. B. für die Verarbeitung auf salpetersaures Silber (Höllenstein), ist dies Verfahren sehr gut. Durch Zugeben von etwas Salpeter neben Borax, beim Zusammenschmelzen, wird sich übrigens der Kohlenstoffgehalt beseitigen lassen.

Nicht minder zahlreich sind die Methoden zur Reduction des Silbers aus dem Chlorsilber auf nassem Wege.

Uebergiesst man das gefällte, gut ausgewaschene Chlorsilber mit Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, und legt man in dasselbe Stücke von möglichst reinem Zink oder Eisen (z. B. Streifen von Eisenblech oder eiserne Nägel), so dass diese von der Flüssigkeit völlig bedeckt sind, so entsteht Chlorzink und Eisenchlorür, welche sich lösen, und metallisches Silber bleibt schwammig zurück ($2\,AgCl + Zn = ZnCl_2 + Ag_2$). Die Reduction verbreitet sich allmälig von dem Zink durch die ganze Masse des Chlorsilbers. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird das ungelöste Zink oder Eisen weggenommen und wird das feinzertheilte Silber wiederholt mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Der schwarze Rückstand, welchen Eisen oder Zink zurücklassen, wenn sie in Säuren gelöst werden, wird durch Abschlämmen entfernt. Ein Rückhalt des Silbers an nicht reducirtem Chlorsilber kann durch Schmelzen mit etwas Salpeter und Borax beseitigt werden, wenn er für die Verwendung des Metalls nicht ohne Nachtheil ist. Wendet man das Chlorsilber geschmolzen an, so erhält man eine zusammenhängende Silbermasse, die sich leicht von den etwa im Zink oder Eisen enthaltenen Unreinigkeiten durch Abspülen fast völlig trennen lässt. Bei Anwendung von kalt gefälltem und durch Decantiren ausgewaschenem Chlorsilber erhält man das Silber in feiner Vertheilung. Dasselbe findet, nachdem es durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser gereinigt, an der Luft getrocknet und bis auf 150° erhitzt ist, als sogenanntes moleculares Silber[1]) in der organischen Chemie Anwendung.

Da das vorstehende Reductionsverfahren keine vollkommene Sicherheit bietet gegen die Verunreinigung des Silbers mit dem unlöslichen Rückstande aus dem Zink oder Eisen, so empfiehlt Mohr, die Reduction ohne unmittelbare Berührung der Metalle mit dem Chlorsilber, nämlich durch eine einfache galvanische Kette zu bewerkstelligen. Eine passende Vorrichtung dazu kann leicht construirt werden. Die einfachste ist, das Chlorsilber in einer Schale oder einem Becherglase mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser zu übergiessen (1 Säure, 60 Wasser), ein Stück Zink, an welchem ein Silberdraht oder Platindraht befestigt ist, in feuchte Thierblase so einzubinden, dass das eine Ende des Drahts her-

[1]) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. **149**, 220.

vorsteht, und in das Chlorsilber zu legen. Vom Drahte ab schreitet die Reduction allmälig durch das ganze Chlorsilber fort. — Brunner[1]) bringt das ausgewaschene Chlorsilber in eine Schale von Silber, Platin oder Kupfer, welche auf der äusseren Seite dergestalt mit Wachs überzogen ist, dass nur in der Mitte des Bodens, je nach der Grösse der Schale, eine runde Fläche von 1 bis 2 Zoll Durchmesser von Wachs frei bleibt. Auf den Boden einer grösseren irdenen Schale legt man dann eine Scheibe von amalgamirtem Zink, stellt auf diese die Schale mit dem Chlorsilber, und giesst mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser in die äussere und innere Schale, so dass letztere ganz in die Flüssigkeit versenkt ist. Die Zersetzung beginnt sogleich und schreitet von dem Rande nach der Mitte zu fort; in 24 bis 48 Stunden ist sie beendet. Varrentrapp macht darauf aufmerksam, dass die Silberschale durch das amalgamirte Zink an der Berührungsstelle amalgamirt werde. — Man kann auch das reine Chlorsilber in einem Porcellantiegel schmelzen und diesen als Zersetzungszelle benutzen. Man füllt den Tiegel mit verdünnter Schwefelsäure, lässt den negativen Platindraht einer Bunsen'schen Batterie von zwei Elementen das Chlorsilber berühren, den positiven Draht in die Flüssigkeit nur eintauchen. Gräger[2]) zersetzt eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber durch überschüssiges Zink, was nur wenige Stunden erfordert, wäscht sorgfältig mit Wasser, digerirt mit concentrirter Salzsäure, bis das dunkelgraue Silber schmutzig weiss geworden ist, und wäscht dann nach einander mit Wasser, Ammoniak und Wasser.

Das nach der einen oder anderen dieser Methoden erhaltene Silber lässt sich durch Schmelzen mit etwas Salpeter und Borax von noch beigemengtem Chlorsilber befreien.

Böttger empfiehlt, das feuchte Chlorsilber mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und reducirendem Zucker (z. B. Honig, Stärkezucker) zu kochen. — Gregory kocht das Chlorsilber mit Kalilauge von 1·25 specifischem Gewichte und schmilzt dann das abgeschiedene Silberoxyd mit Soda. — Casaseca[3]) und Levol[4]) digeriren das Chlorsilber kalt mit Kalilauge (6 Aetzkali, 15 Wasser) unter Zusatz von Zucker. — Bei Anwendung von Chlorsilber, das mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht ist, erfolgt die Reduction in diesen Fällen nicht leicht vollständig (siehe Silberoxyd).

Um das Silber nach dieser Methode frei von allen fremden Metallen zu erhalten, versetzt Stas[5]) die anzuwendende Kalilösung mit etwas Kaliumsulfhydrat, filtrirt von den ausgeschiedenen Schwefelmetallen, und behandelt das Filtrat mit frisch gefälltem Silberoxyd, wodurch der Ueberschuss des Kaliumsulfhydrats entfernt wird. Als Zucker wendet er Milchzucker an, dessen Lösung in gleicher Weise von allen fremden Metallen befreit wird.

Auch zur Abscheidung von reinem Silber aus unreinen Silberlösungen sind mehrere Vorschläge gemacht worden. Wicke[6]) empfiehlt, aus der Salpetersäurelösung des kupferhaltigen Silbers, nachdem dieselbe durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreit worden, durch kohlensaures

[1]) Pogg. Ann. 85, 462; Ann. Chem. Pharm. 84, 280. — [2]) N. Jahrb. Pharm. 29, 9. — [3]) Compt. rend. 32, 686. — [4]) Rev. scient. 19, 101; Berzel. J. 25, 186. — [5]) Unters. über die Gesetze der chem. Proport. 1867, S. 33. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 98, 143.

Natrium, kohlensaures Silber und Kupfer zu fällen, den ausgewaschenen Niederschlag mit einer Lösung von reducirendem Zucker zu kochen und von dem ausgeschiedenen Silber und Kupferoxydul letzteres durch Ammoniakflüssigkeit auszuziehen. — Kessler fällt aus der neutralen und stark verdünnten unreinen Silberlösung metallisches Silber durch essigsaures Eisenoxydul (schwefelsaures Eisenoxydul und essigsaures Natrium). — Geuther kocht die Lösung mit einer alkalisch gemachten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium unter Zusatz von etwas Salmiak, wobei sich Silber im schwammigen Zustande ausscheidet, das Kupfer aber gelöst bleibt. Auch für Chlorsilber ist das Verfahren anwendbar. Arbeitet man nach der oben angeführten Methode von Gräger, so wird aus der ammoniakalischen Lösung so lange fast kein Kupfer gefällt, als noch Silber in Lösung ist.

Reines Silber ist das weisseste Metall und lässt sich gut poliren, indess minder vollkommen als seine weissen Legirungen mit Kupfer. Wird es granulirt, indem man es im geschmolzenen Zustande aus einer Höhe von einigen Fuss in Wasser giesst, so ist seine Oberfläche rauh, aber sein Ansehen ausgezeichnet schön. Aus Chlorsilber auf nassem Wege reducirt, tritt es als graues, schwammiges Pulver auf.

Es krystallisirt in Würfeln und regulären Octaëdern, sowohl wenn es geschmolzen erstarrt, oder wenn es aus einer Auflösung gefällt wird, so z. B. durch Kupfer oder Zink. Bisweilen wird es durch den galvanischen Strom oder durch Zink schwarz gefällt [1]).

Es ist härter und fester als Gold, weicher und weniger fest als Kupfer; ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht seine Härte und Festigkeit. Es ist im hohen Grade dehnbar und hämmerbar (siehe Blattsilber, *Argentum foliatum*), und steht in dieser Beziehung nur dem Golde nach.

Das specifische Gewicht des gegossenen Silbers ist 10·505, das des gepressten 10·566 (G. Rose [2]); nach Karmarsch 10·482, das des destillirten 10·575 (Christomanos), des gefällten 10·56 bis 10·62. Lengsdorf [3]) fand das specifische Gewicht von öfters gezogenem Silberdrahte 10·47, nach dem Ausglühen 10·43. Der lineare Ausdehnungscoëfficient des Silbers ist nach H. Fizeau [4]) bei $40^0 = 0{\cdot}00001921$, der bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten 1·47 (in Hundertmillionteln), die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis $100^0 = 0{\cdot}001936$.

Die specifische Wärme des Silbers ist nach Regnault 0,05701, nach Bunsen 0·0559, nach Dulong und Petit 0·0557. Das Wärmeleitungsvermögen ist grösser als das irgend eines anderen Metalls. Das Ausstrahlungsvermögen des Silbers im polirten Zustande ist sehr gering, so dass ein Silbergefäss eine Flüssigkeit, die sich in ihm befindet, länger warm hält, als dies ein Gefäss aus einem anderen Metalle thut.

Der Schmelzpunkt des Silbers liegt bei ungefähr 1000^0 C. (bei 999^0, C. Prinsep; 1000^0, Pouillet; 1034^0, Guyton-Morveau; 1040^0, v. Riemsdyk; 954^0 Violle [5]); das Silber schmilzt also bei niederer Temperatur als Gold und Kupfer. In sehr hoher Temperatur verdampft es, so dass man es vermittelst der Knallgasflamme destilliren kann. Stas

[1]) Pogg. Ann. 75, 337. — [2]) Pogg. Ann. 73, 1. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 85, 159. — [4]) Compt. rend. 68, 1125; Pogg. Ann. 138, 26. — [5]) Compt. rend. 89, 702, sehr genaue Bestimmung.

benutzte zu dieser Destillation einen Block von gebranntem weissem Marmor, der 25 bis 30 cm lang, 10 cm breit und ebenso hoch war und mit einem Reif zusammengehalten wurde. In demselben befanden sich zwei runde Höhlungen, von denen die eine, 3 cm im Durchmesser haltend und 2 cm tief, zur Aufnahme des Silbers diente, während die andere, die mit der ersten durch eine schiefe Ebene in Verbindung stand, zur Aufnahme des condensirten Silbers benutzt wurde. Durch einen Strahl von in überschüssiger comprimirter Luft brennenden Leuchtgases wurde die erste Höhlung bis zur Weissgluth erhitzt, dann mit ungefähr 50 g reinem Silber angefüllt und darauf der ganze Block mit einer Patte von gebranntem weissem Marmor bedeckt. Diese war 5 cm dick und an zwei Stellen mit geneigten, kreisförmigen Durchbohrungen versehen, von denen die eine mit der gerade benutzten kreisförmigen Aushöhlung, die andere mit den die geneigte Ebene beendigenden kleinen Recipienten correspondirte. Als in die eine Oeffnung ein Knallgaslöthrohr gebracht und das Silber bis zum Siedepunkt erhitzt war, destillirte alles Silber in 10 bis 15 Minuten über [1]). Ein Theil desselben wurde mit dem Knallgasstrome als blassblauer Dampf fortgerissen, verbreitete sich in die umgebende Luft, trübte ihre Durchsichtigkeit und theilte ihr einen sehr merklichen metallischen Geschmack mit. Ueberall, wo der Silberdampf durchgegangen, liess er einen blass- oder dunkelgelben Beschlag zurück, ähnlich demjenigen, den der Bleiglättedampf gibt. — Das Silber zieht sich beim Erkalten beträchtlich zusammen, so dass es die Formen schlecht ausfüllt.

Sehr interessant ist die Eigenschaft des schmelzenden Silbers, Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren [2]). Beim Erstarren entweicht der Sauerstoff und gibt dadurch Veranlassung zur Entstehung einer Art von Vegetation auf der Oberfläche des Metalls, oder verursacht selbst, dass Theilchen des Silbers fortgeschleudert werden, eine Erscheinung, die bei dem Abtreiben das Spratzen des Silbers genannt wird. Wirft man auf die Oberfläche von Silber, das in einem Tiegel schmilzt, etwas Salpeter, und hält man es dann noch eine halbe Stunde lang im flüssigen Zustande, so findet, nach Gay-Lussac, eine sehr beträchtliche Absorption von Sauerstoff statt. Wird nämlich hierauf der Tiegel aus dem Feuer entfernt und schnell unter eine mit Wasser gefüllte Glasglocke gebracht, was ohne Gefahr geschehen kann, so entwickelt das Silber sein zwanzigfaches Volumen Sauerstoffgas. Nur dem reinen Silber kommt diese Eigenschaft zu, Silber, welches 1 bis 2 Proc. Kupfer enthält, zeigt sie nicht. Auch goldhaltiges Silber absorbirt nicht Sauerstoff; gibt man nämlich zu geschmolzenem sauerstoffhaltigem Silber Gold in hinreichender Menge, so entweicht Sauerstoffgas unter starkem Aufschäumen und das Volumen der Metalle vergrössert sich um das Zweifache bis Dreifache (Levol [3]). Varrentrapp bemerkt, dass dieser Versuch nicht gegen die Absorptionsfähigkeit des goldhaltigen Silbers spreche, sondern eben nur beweise, dass der Sauerstoff nicht absorbirt bleibe.

---

[1]) Einen ähnlichen Ofen wandte auch Christomanos an. Zeitschr. anal. Chem. 7, 299, mit Abbild. — [2]) Auch wenn Silber in Sauerstoffgas bis zum Glühen erhitzt wird, nimmt es Sauerstoff auf, und zwar nach Graham (Phil. Mag. [4] 32, 503) 0·745 Vol., aus Silberoxyd reducirtes Silber 6·15 bis 7·47 Vol. Der Sauerstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur zurückgehalten, ohne die Farbe des Silbers zu verändern. Vergl. S. 975 Anmerk. [1]). — [3]) J. pr. Chem. 57, 192.

Da das Silberoxyd bei Rothglühhitze zersetzt wird, so kann die Absorption von Sauerstoff durch schmelzendes Silber nicht von einer Oxydation desselben herrühren. Wird das schmelzende Silber mit Kohlenstaub bedeckt, so gibt es den Sauerstoff an die Kohle ab, und es findet deshalb das Spratzen nicht Statt, ebenso zeigt sich das Spratzen nicht, wenn das Silber unter einer Kochsalzdecke, also unter einer sauerstofffreien Decke geschmolzen wird, oder wenn man es unter Zusatz von chlorsaurem Kalium schmilzt, weil dies den Sauerstoff vor dem Schmelzen des Silbers entlässt. Bei dem Schmelzen unter Kochsalz löst sich übrigens eine bemerkenswerthe Menge von Silber als Chlorsilber in dem schmelzenden Salze auf, es muss also Natrium entweichen (H. Rose[1]). Auch andere Gase, wie Wasserstoff (0·211 Vol. aus Silberoxyd reducirtes Silber 0·907 Vol.[2]), Kohlensäure (0·29 Vol. reducirtes Silber 0·486 Vol.), Kohlenoxyd (0·15 Vol.), vermag das Silber zu absorbiren, wenn es in diesen Gasen geglüht wird.

Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen verbindet sich das Silber mit dem Sauerstoff der Luft, aber beim Schmelzen im Sauerstoffgebläse, auf Kohle, verbrennt es zu Oxyd, ebenso auf Graphitkohle, welche den einen Pol einer vielpaarigen galvanischen Batterie bildet, wenn man es einen Augenblick mit dem anderen, ebenfalls aus Kohle bestehenden Pole berührt und den Pol dann langsam etwas entfernt. Entladet man durch einen dünnen Silberdraht oder durch dünnes Silberblech eine starke Batterie Leydener Flaschen oder eine vielpaarige galvanische Batterie, so verbrennt es ebenfalls zu Oxyd.

Ozon verwandelt fein zertheiltes Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur in Superoxyd (Schönbein). Chlor, Brom, Jod wirken ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur auf Silber. Das Vereinigungsstreben des Silbers zu Schwefel ist sehr bedeutend; es schmilzt mit Schwefel leicht zu Schwefelsilber zusammen und wird von Schwefelwasserstoff oberflächlich geschwärzt oder gebräunt, indem Schwefelsilber entsteht. Darauf beruht in der Regel das Anlaufen des Silbers. So schwärzen oder bräunen sich silberne oder versilberte Gegenstände in einer Luft, welche durch die Ausdünstungen der Cloaken verunreinigt ist und in der Nähe von Stoffen, welche Veranlassung geben zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff (vulcanisirtes Kautschuck, Wolle). Gestattet es die Beschaffenheit der Gegenstände nicht, die entstehende dünne Schicht Schwefelsilber auf mechanischem Wege zu entfernen, durch Abreiben mit feinem Leder unter Anwendung eines zarten Putzpulvers (geschlämmter Kreide, Wiener Kalk), so muss man zu chemischen Mitteln greifen. Eine Lösung von Cyankalium, mit welcher man zweckmässig geschlämmte Kreide zu einem dünnen Breie anrührt, und die man mittelst einer Bürste oder eines Pinsels anwendet, kann dazu dienen. Sehr geeignet ist die Versilberungsflüssigkeit, eine Lösung von Chlorsilber in Cyankaliumlösung, zu der man noch Cyankalium gegeben und die man mit geschlämmter Kreide angerührt hat (siehe Versilbern). Auch heisse Salzsäure und Chamäleonlösung können als Reinigungsmittel dienen. Böttger[3]) lässt die Gegenstände bei Siedhitze in gesättigter Boraxlösung oder mässig starker Aetzlauge mit Zink in

---

[1]) Pogg. Ann. 68, 274; auch J. pr. Chem. 38, 423. — [2]) Graham, Phil. Mag. [4] 32, 503. — [3]) Pogg. Ann. 100, 658; auch J. pr. Chem. 70, 431.

Berührung bringen. — Als Schutzmittel gegen das Anlaufen dient das Einhüllen der Gegenstände in Wachspapier (mit Wachs getränktes Papier), welches die verunreinigte Luft abhält, oder das Einhüllen in Papier, das man mit bleiweisshaltigem Kleister angestrichen hat, durch welchen das Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird.

In Luft, welche Phosphorwasserstoffgas oder Phosphordampf enthält, läuft das Silber ebenfalls an, in Folge der Bildung von Phosphorsilber, so in der Nähe von Zündhölzchen. Die Reinigung wird wie angegeben bewerkstelligt.

Wird Silber mit Kohle oder verkohlenden Stoffen geschmolzen, so verbindet es sich mit Kohlenstoff, es entsteht kohlenstoffhaltiges Silber, das weiss ist wie Silber. Zersetzt man Verbindungen von Silberoxyd mit organischen Säuren, so bleibt meistens weisses, kohlenstoffhaltiges Silber zurück (vergl. Silber und Kohlenstoff).

Mit den Metallen schmilzt das Silber zu Legirungen zusammen und von Quecksilber wird es leicht gelöst (siehe Legirungen des Silbers).

Das Silber löst sich in keiner verdünnten Säure unter Wasserstoffentwickelung auf (siehe jedoch unten), es wird im Gegentheil aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff deplacirt und metallisch gefällt. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Silber bei Siedhitze, indem sie zu schwefliger Säure desoxydirt wird; es entsteht schwefelsaures Silber. Salpetersäure löst das Silber bei gelinder Erwärmung leicht auf, bei höherer Temperatur mit grosser Heftigkeit, es bildet sich salpetersaures Silber und Stickoxydgas entweicht. Da das salpetersaure Silber von concentrirter Salpetersäure nicht aufgelöst wird, so darf man zur Darstellung dieser Lösung nur mässig concentrirte Säure anwenden. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt nach Berthelot[1]) fein vertheiltes Silber zu Silbersuperoxyd, Ag_4O_3. Wässrige Chromsäure verwandelt das Silber in rothes chromsaures Silber; Salpetersäure von 1·2, in welcher man chromsaures Kalium gelöst hat, macht deshalb einen rothen Flecken auf Silber, wenn man einen Tropfen davon auf das Metall bringt. Man benutzt diese Reaction zur Unterscheidung des Silbers von anderen weissen Metallen (Zinn u. s. w.) in Fällen, wo die Unterscheidung auf andere Weise nicht geschehen kann (ächte und unächte Versilberung). — Salzsäure wirkt auch bei höherer Temperatur nur sehr wenig auf Silber, mässig concentrirte Jodwasserstoffsäure löst das Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff zu Jodsilberwasserstoff, Jodkaliumlösung bei Zutritt von Luft zu Jodsilberkalium. Auch in heisser Cyankaliumlösung ist das reine Silber nach Christomanos[2]) leicht löslich. Taucht man in eine solche Lösung bei 60 bis 70° einen Glasstab, der eine etwas höhere Temperatur besitzt, so überzieht er sich mit einer gleichförmigen Silberschicht, die je nach der Einwirkungsdauer stärker oder schwächer ist.

Gegen schmelzende Alkalien und schmelzenden Salpeter ist das Silber sehr widerstandsfähig; deshalb dienen Silbergefässe in Laboratorien und chemischen Fabriken zum Schmelzen von Alkalien und Eindampfen von concentrirten Alkalilaugen. Alkalische Sulfurete (z. B. Schwefelleber) verwandeln es in Schwefelsilber.

Erhitzt oder schmilzt man das Silber mit Glas oder mit anderen

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 21, 164. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 7, 301.

kieselsäurehaltigen Verbindungen, so wird es, in Folge des bedeutenden Vereinigungsstrebens der Kieselsäure, zu Silberoxyd oxydirt und färbt dadurch das Glas gelb.

Ein Emissionsspectrum des Silbers erhält man bei metallischem Silber nur, wenn man dies in feiner Vertheilung mit Blei durch Zink reducirt anwendet mit Hülfe des Inductionsfunkens. Es zeigt eine Reihe Linien in Orange, Gelb und Grün und einige in Violett; am characteristischsten sind zwei Linien in Gelb und Grün mit den Wellenlängen, 5464 und 5209. Sehr schön erscheint das Silberspectrum vermittelst des Inductionsfunkens in einer Lösung von salpetersaurem Silber. Chlorsilber gibt auch im Knallgase keine Linien, wohl aber Cyansilber; beim Hindurchschlagen des Inductionsfunkens durch Chlorsilber erhält man ebenfalls ein Spectrum. Nach Lockyer und Roberts[1]) zeigen die Silberdämpfe bei niedrigster Temperatur continuirliche Absorption in Blau und Grün, bei höherer Temperatur erhält man ein lamellirtes Absorptionsspectrum. Die Salze des Silbers sind noch wenig auf ihre Absorptionsverhältnisse untersucht. Nur Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber sind von Schultz-Sellac[2]) einer Untersuchung unterworfen, um den Zusammenhang zwischen Absorption und photographischer Wirkung nachzuweisen.

Das Atomgewicht des Silbers wurde von Stas mit grosser Genauigkeit zugleich mit dem des Chlors (1. Abth., S. 299) und des Kaliums (3. Abth., S. 67 u. f.) zu 107·9256 bis 107·930 ($O = 16$) oder 107·66 ($H = 1$) bestimmt.

Das Silber kann als einwerthiges Metall betrachtet werden, in welchem Falle das Chlorsilber, Silbernitrat u. s. w. die Formeln $AgCl$, $AgNO_3$ erhalten. Man kann es aber auch als zweiwerthiges Metall auffassen, indem man die Formeln entsprechend den Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen schreibt: Ag_2Cl_2 oder $\begin{matrix} Ag-Cl \\ | \\ Ag-Cl \end{matrix}$, $Ag_2(NO_3)_2$ oder $\begin{matrix} Ag-NO_3 \\ | \\ Ag-NO_3 \end{matrix}$. Dampfdichtebestimmungen von Silberverbindungen konnten bis jetzt der geringen Flüchtigkeit dieser Verbindungen wegen nicht ausgeführt werden.

Silber und Sauerstoff.

Das Silber bildet mit Sauerstoff drei Oxyde: das Oxydul oder Quadrantoxyd, Ag_4O, das Oxyd, Ag_2O, und das Superoxyd, AgO oder Ag_2O_2.

Silberoxydul.

Silberquadrantoxyd.

Formel: Ag_4O.

Die Existenz dieses Oxyds ist von Wöhler[3]) unzweifelhaft dargethan worden. Reines Silberoxyd verliert durch Erhitzen unter trocknem

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 23, 344. — [2]) Photogr. Mitth. 7, 298. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 30, 1; auch Pogg. Ann. 46, 629.

Wasserstoffgas bei 100° C. allen Sauerstoff, aber das Silberoxyd im citronsauren Silber und in einigen anderen ähnlichen Salzen gibt unter denselben Umständen nur die Hälfte seines Sauerstoffs ab, indem Silberoxydul, verbunden mit der Hälfte der Säure, zurückbleibt. Die andere Hälfte der Säure ist im freien Zustande beigemengt. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so löst dies zuerst die freie Citronensäure, dann aber löst sich auch, jedoch schwierig, das citronsaure Silberoxydul auf. Die Lösung hat die Farbe des Portweins und das Oxydul zerfällt in derselben, bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach, beim Erwärmen sehr schnell, in Oxyd und metallisches Silber. Kalilauge fällt das Oxydul als braunen Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. Einmal abgeschieden kann es sich nicht direct mit Säuren wieder verbinden, sondern zerfällt bei Behandlung damit in Oxyd und Silber.

Nach Rautenberg[1]) werden bei gewöhnlicher Temperatur sowohl im feuchten als trocknen Zustande die Silbersalze der Molybdänsäure, Wolframsäure und Chromsäure durch den Wasserstoff zu Silberoxydulsalzen reducirt. Dasselbe bewirkt reines Wasserstoffgas, wenn es in kleinen Gasblasen durch die ammoniakalische Lösung dieser Salze bei einer unter 90° C. liegenden Temperatur geleitet wird. Man wendet am besten einen mittleren Concentrationsgrad der Lösungen an, so dass auf 20 bis 30 g der Lösung 5 g Silbersalz kommen, und vermeidet jeden grösseren Ueberschuss von Ammoniak (siehe die betreffenden Salze).

Nach Wöhler[2]) rührt die Schwärzung des gelben arsenigsauren Silbers, welche es beim Erhitzen für sich, sowie mit wässerigen Aetzalkalien zeigt, von der Bildung von Silberoxydul her, indem Arsensäuresalz neben metallischem Silber entsteht. Nach Weltzien[3]) entsteht durch Auflösung von blankem Silberblech in wässerigem Wasserstoffsuperoxxd unter Entwickelung von Sauerstoff eine Lösung von Silberoxydulhydrat, $Ag_4(OH)_2$.

Wird eine Lösung von salpetersaurem Silber mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Zinnoxydul vermischt, so entsteht allmälig eine dunkel purpurfarbene Flüssigkeit, aus welcher Schwefelsäure einen dunkelbraunen Niederschlag fällt, welcher von Fricke[4]) Silberpurpur genannt worden ist. Es ist wahrscheinlich, dass die dunkle Farbe der Flüssigkeit von Silberoxydulsalz herrührt. — Derselbe Körper entsteht auch nach Schulz, wenn Zinnoxydulhydrat mit verdünnter salpetersaurer Silberlösung übergossen wird; er besitzt nach ihm die Formel $Ag_4O, SnO + 3SnO_2 + 3H_2O$.

Setzt man zu einer, im Ueberschusse vorhandenen ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Silber die Schwefelsäuresalze von Manganoxydul, Eisenoxydul oder Kobaltoxydul, so erhält man Niederschläge, worin die Sesquioxyde dieser Metalle mit Silberoxydul verbunden von H. Rose[5]) angenommen werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 119. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 363; auch Chem. Centralbl. 1857, 400. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **142**, 105. Vergl. jedoch S. 981 die Angabe von Berthelot. — [4]) Pogg. Ann. **12**, 285. — [5]) Pogg. Ann. **101**, 214, 321 und 497; auch Chem. Centralbl. 1857, 387, 477 und 582.

Silberoxyd.

Formel: Ag_2O. — Moleculargewicht = 232. — In 100: Ag = 93·1, O = 6·9.

Werden einer Lösung von salpetersaurem Silber Alkalilauge, Barytwasser oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zugegeben, so scheidet sich das Silberoxyd als graubrauner Niederschlag aus, der beim Trocknen dunkel wird und wasserfrei ist. Vermischt man concentrirte Silbersalzlösung mit concentrirter Alkalilauge heiss, so erhält man das Oxyd als schweres, schwarzes, leicht auszuwaschendes Pulver.

Auch das Chlorsilber wird durch Alkalien auf gleiche Weise zersetzt, und da man aus unreiner Silberlösung leicht reines Chlorsilber erhalten kann, so ist bisweilen die Benutzung desselben zur Darstellung des Oxyds, z. B. für die Bereitung von Salpetersäuresalz, zu empfehlen. Man verfährt, nach Gregory[1]) und Mohr[2]), auf folgende Weise. Das gefällte Chlorsilber wird kalt ausgewaschen, mit wenig Wasser aufgeschlämmt und diese Flüssigkeit in bereits kochende Alkalilauge mit der Vorsicht eingegossen, dass die Lauge nicht aus dem Kochen kommt. Das dunkle, schwere Oxyd wird dann ausgewaschen. Vermischt man die Lauge kalt mit dem Chlorsilber und bringt man sie dann zum Sieden, so backt das Chlorsilber zusammen und entzieht sich der Einwirkung des Alkalis.

Das Silberoxyd ist nicht sehr beständig. Es zerfällt in mässig hoher Temperatur, nach H. Rose[3]) von 250° C. an, in Sauerstoff und Silber. Es scheint jedoch in sehr hoher Temperatur ebenfalls beständig zu sein, da beim raschen Abkühlen von Silberdampf und Luft ein Gemenge von Silber und Silberoxyd erhalten wird[4]). Auch Licht scheint Desoxydation zu bewirken. Von Wasserstoffgas wird es schon bei 100° C. reducirt (Wöhler[5]). Auch an andere oxydirbare Körper gibt es leicht Sauerstoff ab. Es ist ein wenig in Wasser löslich. Das specifische Gewicht ist 7·14 (Herapath).

Das Silberoxyd ist eine starke Base[6]), bildet mit den Säuren die Silberoxydsalze, von denen mehrere mit den analogen Natronsalzen isomorph sind. Die Salze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Schwefelsaures und salpetersaures Silber werden durch Behandeln des Metalls mit den Säuren erhalten (S. 982); die übrigen löslichen Salze können durch Auflösen des Oxyds in der Säure dargestellt werden, die unlöslichen Salze durch Wechselzersetzung. In höherer Temperatur, so vor dem Löthrohre, wird das Silber aus denselben reducirt. Die löslichen Salze schmecken herbe metallisch und wirken ätzend giftig.

Die Lösungen der Silberoxydsalze verhalten sich wie folgt:

Kalilauge und Natronlauge fällen daraus einen graubraunen Niederschlag von Silberoxyd.

---

[1]) Berzel. Jahresber. 24, 145. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 66, 65; auch Pharm. Centralbl. 1848, 478. — [3]) Pogg. Ann. 25, 317. — [4]) St. Claire-Deville und Debray, Jahresber. f. Chem. 1859, 256; Troost und Hautefeuille, Ann. chim. phys. [5] 12, 453. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 30, 4. — [6]) Ueber das Verhalten des Silberoxyds zu anderen Basen vergl. H. Rose a. a. O.

Ammoniakflüssigkeit erzeugt in den Lösungen, wenn sie neutral sind, einen bräunlichen Niederschlag, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels sehr leicht aufgelöst wird. Enthalten die Lösungen freie Säure, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag.

Kohlensaures Kalium und Natrium fällen gelblichweisses, kohlensaures Silber.

Kohlensaures Ammonium fällt dasselbe Salz, löst es aber, im Uebermaasse zugesetzt, wieder auf.

Phosphorsaures Natrium bringt einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber hervor; pyrophosphorsaures Natrium einen weissen Niederschlag.

Oxalsäure fällt weisses oxalsaures Silber.

Gelbes Blutlaugensalz schlägt weisses Ferrocyansilber, rothes Blutlaugensalz rothbraunes Ferridcyansilber nieder.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarze Niederschläge von Schwefelsilber.

Salzsäure und Chloride fällen weisses, käsiges Chlorsilber, das am Lichte eine violette Färbung erhält und von Ammoniakflüssigkeit, von Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium leicht gelöst wird. Höchst verdünnte Silberlösungen werden durch Salzsäure nur opalisirend.

Jodkalium schlägt gelblichweisses Jodsilber nieder, das sich in Ammoniakflüssigkeit nicht auflöst und am Lichte weniger schnell färbt. Von unterschwefligsaurem Natrium wird es leicht gelöst.

Chromsaures Kalium erzeugt einen braunrothen Niederschlag von chromsaurem Silber.

Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet das Silber als weisses Pulver allmälig und unvollständig ab; essigsaures Eisenoxydul (das erstere Salz nach Zustatz von essigsaurem Kalium) bewirkt die Abscheidung sogleich und vollständig. Kocht man die entstandene Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit dem gefällten Silber, so löst sich dies wieder, indem Silberoxydsalz und schwefelsaures Eisenoxydul wieder gebildet werden.

Gerbstoff fällt nach einiger Zeit das Silber metallisch. In gleicher Weise wirken viele andere organische Substanzen reducirend, so Säuren (Weinsäure), Aldehyde, manche Zuckerarten (Silberspiegel).

Zink und Kupfer, und die leicht oxydirbaren Metalle überhaupt, fällen, wie schon oben gesagt, ebenfalls das Silber, bisweilen in dendritischer Form (Silberbaum, *Arbor Dianae*).

Berthollet's Knallsilber. Wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes Pulver, das von Berthollet[1]) entdeckte und nach ihm benannte Knallsilber. Man erhält dasselbe auch durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber mit Kalilauge. Die abfiltrirte ammoniakalische Lösung gibt es, beim Verdunsten, in schwarzen Krystallen.

Das Knallsilber ist wegen der furchtbaren Heftigkeit, mit welcher es beim leisesten Drucke explodirt, ein im höchsten Grade gefährlicher Körper. Es explodirt selbst im feuchten Zustande beim Drucke mit einem harten Körper mit der äussersten Heftigkeit, und im trocknen Zustande

[1]) Crell. Ann. 1788, **2**, 392; vergl. auch Faraday in Pogg. Ann. **12**, 252.

reicht oft die Berührung mit einer Feder hin, um es zum Explodiren zu bringen.

Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindung sind die Ansichten getheilt. Man hält es für Silberoxyd-Ammoniak, $Ag_2O, 2H_3N$; oder für Amidsilber, AgH_2N ($Ag_2O + 2NH_3 = 2AgNH_2 + H_2O$); oder für Stickstoffsilber, Ag_3N ($3Ag_2O + 2NH_3 = 2NAg_3 + 3H_2O$).

Silbersuperoxyd.

Formel: Ag_2O_2.

Wird Silberpulver der Einwirkung von ozonisirter Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich vollständig in reines, grauschwarzes Silbersuperoxyd von der angegebenen Formel, das beim Erhitzen reines Sauerstoffgas entwickelt (Schönbein[1]). Nach Berthelot[2]) hat es dagegen die Zusammensetzung Ag_4O_3 und entsteht in wasserhaltigem Zustande bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silber oder Silberoxyd.

Ritter beobachtete zuerst, dass eine Lösung von salpetersaurem Silber am positiven Pole einer galvanischen Batterie schwarze, metallglänzende Krystalle von Silbersuperoxyd gibt, während sich gleichzeitig, am negativen Pole, Krystalle von Silber ablagern. Als Poldrähte wendet man starke Platindrähte an, und um die Berührung des entstandenen Superoxyds mit dem abgelagerten Silber zu verhüten, wodurch das Superoxyd wieder zersetzt werden würde, versenkt man in die Schale, in welcher sich die Silberlösung befindet, eine kleinere Schale und lässt den negativen Draht in diese tauchen. Die Bildung des Superoxyds erfolgt sehr rasch, und die Krystalle, welche Octaëder sind, können die Grösse einer Erbse erreichen. Häufig reihen sich die Octaëder aneinander, so dass die Krystallisation lange Prismen darstellt[3]).

Die Krystalle, welche das specifische Gewicht 5·474 haben, entwickeln bei 110° C. plötzlich, unter einer Art schwacher Verpuffung, Sauerstoffgas. Wallquist[4]) fand, dass sie 12·77 Proc. Sauerstoff ausgeben, also der Formel Ag_2O_2 entsprechen. Fischer[5]) fand Salpetersäure darin, was Gmelin[6]) und Mahla[7]) bestätigt haben. Der Rückstand von der Zersetzung ist ein Gemenge von Silberoxyd und salpetersaurem Silber, das bei stärkerem Erhitzen rothe Dämpfe ausgibt und metallisches Silber hinterlässt.

Da der Gehalt an Salpetersäure in den gut ausgewaschenen Krystallen nur gering ist, so rührt er vielleicht nur von beigemengtem salpetersaurem Silber her. Indess ist zu beachten, dass sich Silbersuperoxyd in kalter Salpetersäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löst. Nach Berthelot haben die Krystalle die Zusammensetzung $4Ag_2O_3, 2AgNO_3 + H_2O$.

Erwärmte Salpetersäure und Schwefelsäure entwickeln aus dem Superoxyde Sauerstoff; mit Salzsäure gibt es Chlor; mit Ammoniakflüssigkeit

---

1) J. pr. Chem. 41, 321. — 2) Ann. chim. phys. [5] 21, 164. — 3) Vergl. R. Böttger, N. Rep. Pharm. 24, 563. — 4) J. pr. Chem. 31, 179. — 5) J. pr. Chem. 33, 237. — 6) Siehe dess. Handb. — 7) Ann. Chem Pharm. 82, 289; auch Pharm. Centralbl. 1852, 385.

lebhaft Stickgas, indem eine farblose Lösung von Silberoxyd entsteht. Wasserstoffgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung, bei gelindem Erhitzen erfolgt Reduction unter schwacher Verpuffung.

Bringt man Silbersuperoxyd in Wasserstoffsuperoxyd, so findet schäumende Entwickelung von Sauerstoffgas Statt. Das erstere entlässt nach Schönbein[1]) den Sauerstoff vollständig, so dass metallisches Silber zurückbleibt, das letztere gibt ebenfalls Sauerstoff ab, wird zu Wasser. Gibt man zu der braunen Lösung des Silbersuperoxyds in kalter Salpetersäure Wasserstoffsuperoxyd, so entfärbt sich dieselbe ebenfalls unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas; die Lösung enthält dann salpetersaures Silber (vergl. 1. Abth., S. 250). Berthelot erhielt hiermit zum Theil nicht übereinstimmende Resultate.

Salze des Silbers.

Silberchlorür. — Behandelt man citronsaures Silberoxydul (S. 984) mit Salzsäure, so bildet sich eine braune, käsige Masse von Silberchlorür, die beim Trocknen schwarz wird. Auch beim Uebergiessen des Silberoxyduls mit Salzsäure entsteht das Chlorür. Die Zusammensetzung desselben ist nach den älteren Angaben Ag_2Cl oder Ag_4Cl_2, nach v. Bibra[2]) dagegen Ag_4Cl_3. Die Schwärzung, welche das Silberchlorid, das gewöhnliche Chlorsilber, durch Einwirkung von Licht erleidet, wird von Einigen ebenfalls der Bildung von Chlorür zugeschrieben, während Andere glauben, dass sie von metallischem Silber herrühre[3]), ebenso die Schwärzung des Silbers durch eine Auflösung von Kupferchlorid, sowie die Schwärzung, welche sich zeigt, wenn Salmiaklösung auf Silber eintrocknet. Nach Harms soll nur fein zertheiltes Silber durch Salmiak geschwärzt werden, sonst nur bei kupferhaltigem Silber oder bei Gegenwart von Kupfer Schwärzung erfolgen. Man beseitigt die auf Silberwaaren durch Chloride, z. B. Kochsalz, entstandenen Flecken durch concentrirte Ammoniakflüssigkeit, mit welcher man ein leinenes Läppchen getränkt hat. Salzfässer werden innen vergoldet, um die Einwirkung des Salzes auf das Silber zu verhindern.

Silberchlorid, Chlorsilber, $AgCl$. — Moleculargewicht = 143·5. — In 100: Silber 75·27, Chlor 24·73.

Das Chlorsilber findet sich in der Natur, namentlich in Mexico (Hornsilber). — Aus den Lösungen der Silbersalze, mit Ausnahme des unterschwefligsauren Silbers, fällen Salzsäure und lösliche Chloride einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

Ebenso entsteht es durch Glühen von Silber im Chlorstrome oder in einem Strome Salzsäuregas, durch Schmelzen von Chlornatrium mit fein vertheiltem Silber oder sehr allmälig bei Einwirkung von Luft und wässeriger Salzsäure auf Silber.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **107**, 147. — [2]) J. pr. Chem. [2] **12**, 39; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 741. — [3]) Vergl. Guthrie, Jahresber. f. Chem. 1857, 254. Ueber denselben Gegenstand siehe Schweig. J. **52**, 466; Gilb. Ann. **72**, 286; Pogg. Ann. **9**, 172; Ann. Chem. Pharm. **30**, 3; **44**, 27; J. pr. Chem. **3**, 232; **20**, 365; Buchn. Repert. **63**, 220; Wien. Akad. Ber. 1851, 574; Chem. Centralbl. 1859, 541.

Das Chlorsilber ist so gut wie ganz unlöslich in Wasser, weshalb Silbersalze und Chloride die empfindlichsten Reagentien für einander abgeben. Nach Mulder[1]) kann durch Salzsäure noch ein Millionstel Silber in einer Flüssigkeit nachgewiesen werden. Bei sehr geringen Mengen opalisirt die gemischte Flüssigkeit. Auch die Flüssigkeit über dem, in concentrirten Lösungen entstehenden Niederschlage opalisirt und klärt sich langsam erst nach längerem ruhigem Stehenbleiben, schnell, wenn man sie tüchtig mit dem Niederschlage durchschüttelt oder durchrührt, indem dann die feineren in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen von den gröberen niedergerissen werden. Der Niederschlag trocknet bei Ausschluss von Licht zu schweren, weissen Klumpen zusammen. Stas[2]) unterscheidet vier verschiedene Zustände des Chlorsilbers, den gelatinösen, den käsig flockigen, den pulverigen und den körnig schuppigen, krystallinischen, geschmolzenen. In letzterer Modification ist es fast ganz unlöslich bei gewöhnlicher, mehr bei erhöhter Temperatur. Das käsig flockige Chlorsilber hat die grösste Löslichkeit, es entsteht beim Fällen einer kalten, verdünnten Silberlösung und geht beim Schütteln in die minder lösliche, pulverige Modification über. Die Lösung des Chlorsilbers in reinem oder salpetersäurehaltigem Wasser wird sowohl durch Silberlösung als Chlornatrium gefällt. Salpetersäure vermehrt die Löslichkeit des pulverigen, nicht die des käsigen Chlorsilbers.

Das Chlorsilber krystallisirt im tesseralen Systeme (in Octaëdern) und schmilzt bei ungefähr 260^0 zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt, die so weich ist, dass sie sich schneiden lässt. Daher der Name Hornsilber, welcher ihr von den älteren Chemikern gegeben worden. Das specifische Gewicht des frisch gefällten Chlorsilbers ist nach Mohr 5·7, das des getrockneten nach Karsten 5·501, das des geschmolzenen und wieder erstarrten 5·45.

Sauerstoffsäuren, selbst concentrirte Schwefelsäure, wirken wenig auf das Chlorsilber. Concentrirte Salzsäure löst es, nach Pierre zu $^1/_2$ Proc., beim Verdampfen schiesst es aus der Lösung in Octaëdern an. Wässerige Jodwasserstoffsäure bildet damit Jodsilber, indem Salzsäure entsteht (Deville).

Ein kräftiges Lösungsmittel für das frisch gefällte Chlorsilber ist Ammoniakflüssigkeit; auch diese Lösung liefert es beim Verdampfen in Octaëdern krystallisirt. 1 Thl. getrocknetes Chlorsilber bedarf, nach Pohl, 67 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0·986 specifischem Gewichte, um gelöst zu werden. Nach Millon und Comaille[3]) löst 1 l Ammoniak von 0·924 specifischem Gewicht 51·6 g Silber als frisch gefälltes Chlorsilber, nach Zusatz von 1 l Wasser 47·6 g; 0·5 l von 0·949 specifischem Gewichte lösen nach Zusatz von 0·5 l gesättigter Kochsalzlösung 20·8 g, nach Zusatz derselben Menge Chlorkaliumlösung 20·4 g, Salmiaklösung 22·4 g Silber.

Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium löst das Chlorsilber ebenfalls reichlich, indem Chlornatrium und ein lösliches Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natrium und Silber entstehen. (Dieses Verhalten benutzt man in der Photographie, um das überschüssige Chlorsilber aus

---

[1]) Die Silberprobirmethode von G. J. Mulder. Leipzig 1859, 62. — [2]) Compt. rend. **73**, 998; Chem. Centralbl. 1871, 710. — [3]) Compt. rend. **56**, 309.

dem Bilde zu entfernen; Fixiren des Bildes). Auch schwefligsaures Natrium löst das Chlorid.

Von einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird das Chlorsilber in beträchtlichen Mengen aufgenommen; eine heiss gesättigte Lösung davon liefert beim Erkalten Krystalle (Field[1]). Ein Zusatz von essigsaurem Alkali scheidet es aus der Lösung ab, indem salpetersaures Natrium und essigsaures Quecksilberoxyd entstehen, die wenig lösend auf das Chlorid wirken. Aehnlich verhält es sich mit Salzsäure und Chloriden, welche ebenfalls die Abscheidung des Chlorsilbers veranlassen (siehe Probiren des Silbers).

Auch concentrirte kochende Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium lösen das Chlorsilber; beim Erkalten der Lösungen werden krystallisirte, durch Wasser zersetzbare Doppelchloride erhalten. Cyankalium gibt mit Chlorsilber ein leicht lösliches Doppelsalz.

Mit Wasser, oder besser mit angesäuertem Wasser übergossen, wird das Chlorsilber leicht durch Zink oder Eisen zerlegt, es entstehen Chlorüre dieser Metalle und das Silber wird reducirt (S. 977). Das bei Analysen in einem Porcellantiegel geschmolzene Chlorsilber lässt sich auf diese Weise am bequemsten aus demselben entfernen. — Unter Wasserstoffgas erhitzt, wird aus Chlorsilber ebenfalls leicht das Metall reducirt. — Auch beim Glühen mit organischen, namentlich wasserstoffreichen Substanzen liefert es Metall, sowie beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, indem Salzsäure entweicht.

Die Wirkung der Alkalien und alkalischen Erden auf das Chlorsilber ist schon früher besprochen worden; Kalilauge gibt damit Silberoxyd, kohlensaures Alkali oder Kalk reduciren, beim Schmelzen damit, metallisches Silber.

Am Lichte wird das Chlorsilber zuerst violett, dann schwarz gefärbt, in Folge der Bildung von Chlorür, oder der Ausscheidung von Metall (siehe Silberchlorür). Chlorwasser beseitigt die Färbung. Papier, welches man mit Chlorsilber dadurch imprägnirt hat, dass man es zuerst in eine Auflösung von salpetersaurem Silber gelegt und dann in eine Auflösung von Kochsalz getaucht hat, ist höchst empfindlich gegen Licht und kann zur Erzeugung von Bildern in der *Camera obscura* angewandt werden. Man erhält hier zunächst ein sogenanntes negatives Bild, das heisst, ein Bild, auf welchem die Lichter dunkel, die Schatten hell erscheinen. Ebenso bekommt man ein negatives Bild, wenn man Kupferstiche, Gewebe, Pflanzenskelette u. s. w. auf das von Chlorsilber durchdrungene Papier legt und sie dann der Einwirkung von Licht aussetzt. Durch eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium lässt sich das unveränderte Chlorsilber aus dem Papier ausziehen, und dann kann man aus den negativen Bildern leicht positive machen.

Eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit dient zum Färben von Perlmutter.

Man benutzt das Chlorsilber ferner zur Darstellung von reinem Silber (S. 977); bei der Analyse des Roheisens (s. dieses) auch zur sogenannten kalten Versilberung und nassen Versilberung (siehe unten: Versilbern), und hat es an Stelle der Salzsäure als Löthrohrreagens vorgeschlagen

[1]) Jahresber. f. 1857, 255.

(Gericke[1]). Seine Anwendung zu letzterem Zwecke gründet sich auf Umsetzung desselben mit anderen Körpern (Salzen oder Metallen) zu metallischem Silber und dem Chlorid der zu demselben gegebenen Probe, welches Chlorid dann durch die ihm eigenthümliche Flammenfärbung erkannt wird. Die Kalium-, Calcium-, Baryum- und Strontiumsalze werden auf diese Weise leicht erkannt, sowie jede Spur von Kupfer in einer Legirung durch die grüne Farbe der Flamme nachgewiesen werden kann. Als Befestigungsmittel des Chlorsilbers dient ein Eisendraht.

Chlorsilber-Ammoniak. — Nicht geschmolzenes Chlorsilber absorbirt, nach H. Rose[2]), langsam so viel Ammoniakgas (17·9 Proc.), dass die Verbindung $2 AgCl, 3 H_3N$ entsteht. Sie gibt bei wenig erhöhter Temperatur das Ammoniak wieder ab und kann daher zur Bereitung von flüssigem Ammoniak benutzt werden. — Aus einer Lösung von Chlorsilber in concentrirter Ammoniakflüssigkeit setzen sich in einem nicht völlig verschlossenen Gefässe Krystalle ab, welche ebenfalls eine Verbindung von Ammoniak und Chlorsilber sind (Faraday).

Silberbromid, Bromsilber. — Formel, $AgBr$. — Moleculargewicht = 188. — In 100: Silber 57·5, Brom 42·5.

Das Bromsilber kommt in Mexico und Chili natürlich vor. Es wird wie das Chlorsilber dargestellt und scheidet sich in schwach gelblichen, käsigen Flocken aus. Ein Chlorbromsilber, das auf 1 Atom Brom 0·3 bis 5·67 Atome Chlor enthält, findet sich als Embolit in regulären, graugrünen Krystallen vom specifischen Gewichte 5·31 bis 5·81. Nach Stas[3]) ist das durch nicht überschüssige Bromwasserstoffsäure im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällte Bromsilber weiss, wird aber bei 60 bis 70° oder bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit wässerigem Bromkalium citronengelb. Es krystallisirt aus einer Lösung in Bromwasserstoffsäure in Octaëdern (Löwig) und hat ein specifisches Gewicht von 6·35 bis 6·52. Das Verhalten desselben ist im Allgemeinen völlig das des Chlorsilbers. Der wesentlichste Unterschied ist, dass es von verdünnter Ammoniakflüssigkeit nur in geringer Menge gelöst wird, während sich Chlorsilber darin leicht löst. Selbst concentrirte Ammoniakflüssigkeit nimmt es weit weniger leicht auf als das Chlorsilber. 100 Thle. Ammoniak von 0·986 specifischem Gewichte lösen nach Pohl 0·051 Thle. bei 100° getrocknetes Bromsilber, aber sicher doppelt so viel frisch gefälltes. Das trockne Bromsilber absorbirt kein Ammoniakgas (Rammelsberg[4]). — In einem Strome Chlorgas erhitzt, verwandelt es sich, unter Entwickelung von Brom, in Chlorsilber; aus der hierbei sich ergebenden Gewichtsdifferenz lässt sich in einem Gemenge von Bromsilber und Chlorsilber die Menge des Broms berechnen (1. Abth., S. 401, bei Brom).

Silberjodid, Jodsilber. — Formel: AgJ. — Moleculargewicht: 235. — In 100: Silber 46, Jod 54.

Das Jodsilber findet sich, jedoch selten, in der Natur. — Es wird wie das Chlorsilber durch Wechselzersetzung der Lösungen von salpetersaurem Silber und Jodkalium dargestellt und als hellgelber, käsiger Niederschlag

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1855, 195; vergl. auch Wicke, Ann. Chem. Pharm. 106, 89. — [2]) Pogg. Ann. 20, 157. — [3]) Mem. de l'Acad. roy. de Belg. 35, 157. — [4]) Pogg. Ann. 55, 248.

erhalten, der sich am Lichte nur langsam schwärzt. — Uebergiesst man metallisches Silber mit wässeriger Jodwasserstoffsäure, so wird schon in der Kälte unter lebhafter Wasserstoffgasentwickelung Jodsilber gebildet, bis sich die Flüssigkeit damit gesättigt hat. Eine solche in der Wärme erhaltene, mit Jodsilber gesättigte Flüssigkeit liefert beim Erkalten grosse, farblose, leicht zersetzbare Krystallblätter, wahrscheinlich eine Verbindung von Jodsilber und Jodwasserstoff, während die davon getrennte Flüssigkeit beim Stehen an der Luft hexagonale Prismen von Jodsilber liefert, dem in Chili natürlich vorkommenden ganz ähnlich. — Bei der Einwirkung einer Mischung von wässeriger Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure auf Silber bildet sich nur Jodsilber (Deville[1]). — Auch durch Kochen einer etwas überschüssigen Lösung von salpetersaurem Silber mit Quecksilberjodid erhält man beim Erkalten schön krystallisirtes Jodsilber (Field[2]).

Das natürliche sowohl als das künstlich dargestellte Jodsilber krystallisirt hexagonal und ist isomorph mit Greenockit. Das specifische Gewicht des geschmolzenen ist nach Karsten 5·0262, nach Boullay 5·614, nach Deville bei 0° 5·687, das des krystallisirten bei 14° 5·669, des amorphen gepressten 5·596 (Damour). Es dehnt sich zwischen — 10° und + 70° beim Erkalten aus und zieht sich also beim Erwärmen zusammen. Es schmilzt bei schwacher Rothgluth zu einer je nach der Temperatur gelben, rothen oder dunkelrothbraunen Flüssigkeit und erstarrt zu einer schmutzig gelben, hornartigen Masse (Stas).

Nach F. Rodwell[3]) existirt das Jodsilber in drei Modificationen. Bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkte und 116° bildet es eine zähe, plastische, durchsichtige Masse von röthlicher Farbe, bei Temperaturen unter 116° ist es brüchig, grünlichgrau, krystallinisch, und wird es geschmolzen und dann in kaltes Wasser gegossen, so bildet es eine brüchige, amorphe, gelbe Masse. Es besitzt bei 116° die grösste Dichtigkeit, gerade in dem Momente, bevor es von dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht.

Wie das Bromsilber gleicht das Jodsilber im Allgemeinen völlig dem Chlorsilber, nur wird es von Ammoniakflüssigkeit so wenig gelöst, dass man mit Sicherheit Chlorsilber und Jodsilber dadurch von einander scheiden kann. Nach Martini[4]) bedarf 1 Thl. Jodsilber 2560 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0·960 specifischem Gewicht, um gelöst zu werden. Nach Pohl wird 1 Thl. trocknes Jodid von 1975 Thln. Ammoniakflüssigkeit von 0·986 specifischem Gewichte gelöst, feuchtes in grösserer Menge. Es absorbirt trocken $^1/_2$ Mol. Ammoniakgas, so dass also eine Verbindung $NH_3, 2AgJ$ entsteht, und wird weiss (Rammelsberg[5]). Auch durch wässeriges Ammoniak verliert das Jodsilber die gelbe Farbe. In einem Strome Chlorgas erhitzt, verwandelt es sich in Chlorsilber (1. Abth., S. 450, Jod).

Concentrirte siedende Lösungen von Jodiden der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle lösen es reichlich und geben damit Doppelverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Mit Jodkalium lassen sich die Salze: $2KJ, AgJ$ und KJ, AgJ darstellen (Boullay[6]).

---

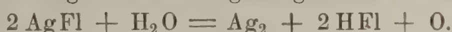
[1]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 197. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1857, 255. — [3]) Chem. News **31**, 4. — [4]) Schweig. J. **56**, 153. — [5]) Pogg. Ann. **48**, 170. — [6]) Ann. chim. phys. (2) **44**, 377.

Aus einer siedend bereiteten Lösung des Jodids in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden beim Erkalten farblose Nadeln der Verbindung $4\,AgJ, 2\,Hg(NO_3)_2 + H_2O$ erhalten (Preuss[1]).

Eine Lösung von salpetersaurem Silber nimmt das Jodid ebenfalls auf, indem Doppelsalze entstehen (siehe unten).

Daguerre war es, welcher zuerst silberplattirte Kupferplatten, die durch Einwirkung von Joddunst mit einer dünnen Schicht Jodsilber überzogen waren, zur Darstellung von Lichtbildern (Daguerreotypen) benutzte. Jetzt erzeugt man auf Papier, auf Glas oder Wachstuch, denen man einen Ueberzug von Collodium oder Eiweiss gegeben hat, die leicht empfindliche Schicht durch abwechselnde Behandlung mit Silberlösung und Jodkaliumlösung (Photographieen).

Silberfluorid, Fluorsilber: $AgFl$. — Silberoxyd löst sich in wässeriger Flusssäure, die Lösung enthält Fluorsilber und gibt beim Verdunsten im leeren Raume nach Fremy je nach der Temperatur kleine, gelbliche Würfel oder farblose, voluminöse Prismen, wovon das eine Salz (welches?) 1 Mol., das andere 2 Mol. Wasser enthält. Marignac[2]) erhielt nur ziemlich grosse, glänzende Quadratoctaëder, die nach dem Abpressen zwischen Papier 1 Mol. H_2O enthielten. Sie färbten sich bei der geringsten Temperaturerhöhung gelbbraun und zerflossen an der Luft. Pfaundler[3]) erhielt dagegen beim Stehen der stark concentrirten Fluorsilberlösung farblose, grosse Prismen von der Zusammensetzung $AgFl + 2\,H_2O$. Das wasserhaltige Salz verliert im leeren Raume oder beim Abdampfen der Lösung zur Trockne sein Krystallwasser vollständig und wird gelb, dabei tritt eine theilweise, jedoch nur geringe Zersetzung in Fluorwasserstoffgas und Silberoxyd ein. Das wasserfreie Fluorsilber ist ausserordentlich zerfliesslich und bildet nach Gore[4]) gelbbraune Stücke von 5·852 specifischem Gewichte bei 15·5°. Es schmilzt bei Abschluss der feuchten Luft unzersetzt schon unter Rothgluth zur glänzenden, pechschwarzen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur grauschwarzen, glänzenden Masse von blätterig strahligem Bruch erstarrt. An der Luft geschmolzen zersetzt es sich in Folge des Feuchtigkeitsgehaltes derselben:



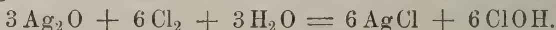
$$2\,AgFl + H_2O = Ag_2 + 2\,HFl + O.$$

Das schmelzende Salz greift Platingefässe, noch stärker Silbergefässe an. Es löst sich in 0·55 Thln. Wasser bei 15·5° unter Wärmeentwickelung zu einer stark alkalischen Flüssigkeit von 2·61 specifischem Gewichte. Das trockne Salz absorbirt 844 Vol. Ammoniak. — Aus einer Lösung von Silberoxyd in einem grossen Ueberschusse von Flusssäure setzen sich kleine, braune, sehr saure, zerfliessliche Krystalle einer Verbindung von Fluorsilber und Fluorwasserstoff ab (Fremy[5]). Auch trocknes, vorher geschmolzenes Fluorsilber absorbirt Fluorwasserstoffgas. Ein Oxyfluorid entsteht in geringer Menge beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Fluorsilber, namentlich in einer Silberschale, in gelben Kryställchen, ebenso beim Aufbewahren von Fluorsilber in schlecht geschlossenen Gefässen. Es hat vielleicht die Zusammensetzung $AgFl, AgOH$ (Pfaundler)

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **29**, 328. — [2]) Ann. min. [5] **12**, 21. — [3]) Wien. Akad. Ber. **46**, [2] 259. — [4]) Lond. Roy. Soc. Proc. **18**, 157. — [5]) Ann. chim. phys. (3) **47**, 5.

Unterchlorigsaures Silber, AgClO, bildet sich nach Stas[1]), wenn man unter fortwährendem Schütteln einen langsamen Chlorstrom in Wasser leitet, das einen Ueberschuss von Silberoxyd oder kohlensaurem Silber enthält. Es bildet sich dann zuerst unterchlorige Säure, welche aber langsam einen Theil des Silberoxyds oder kohlensauren Silbers in unterchlorigsaures Salz verwandelt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, besitzt ein energisches Bleichvermögen und zerfällt in der Ruhe und im Dunkeln allmälig, bei 60° schnell in Chlorsilber und chlorsaures Silber. Bei überschüssigem Chlor bildet sich nur Chlorsilber und unterchlorige Säure:



$$3\,Ag_2O + 6\,Cl_2 + 3\,H_2O = 6\,AgCl + 6\,ClOH.$$

Chlorigsaures Silber, $AgClO_2$. — Zur Darstellung dieses äusserst leicht zersetzbaren Salzes vermischt man, nach Millon[2]), eine Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von chlorigsaurem Alkali, welche einen geringen Ueberschuss von Alkali enthält, kocht den Niederschlag von chlorigsaurem Silber und Silberoxyd mit Wasser und lässt die filtrirte Lösung erkalten. Es scheidet sich in gelben Krystallschuppen aus. Trocken verpufft es bei 105° C.; auch beim Zusammenbringen mit concentrirter Salzsäure erfolgt Verpuffung. Mengt man es mittelst eines Glasstabes mit Schwefel, so entzündet es diesen. Durch Säuren, selbst verdünnte, wird es zersetzt, indem die freiwerdende chlorige Säure sogleich Veranlassung gibt zur Bildung von Chlorsilber und chlorsaurem Silber.

Chlorsaures Silber, $AgClO_3$. — Silberoxyd sättigt die wässerige Chlorsäure, so dass die saure Reaction vollständig verschwindet. Die Auflösung gibt beim Verdunsten bestimmbare tetragonale Krystalle, welche wasserfrei sind, sich in 5 Thln. kaltem Wasser und in Alkohol lösen, bei 230° C. schmelzen, aber in höherer Temperatur zersetzt werden. Chlorsilber bleibt zurück. Das specifische Gewicht ist nach Schröder 4·430. Rasch erhitzt explodirt es, ebenso durch Druck oder Schlag, wenn man es mit einem brennbaren Körper, z. B. Schwefel, gemengt hat. — Leitet man Chlorgas durch Wasser, worin Silberoxyd suspendirt ist, so bildet sich (indem sich erst entstandenes unterchlorigsaures Silber schnell zersetzt) ebenfalls chlorsaures Silber (neben Chlorsilber), setzt man aber das Einleiten des Gases zu lange fort, so wird das Salz zersetzt, es entsteht Chlorsilber, Sauerstoff entweicht und Chlorsäure wird frei (Wächter[3]).

Eine Lösung von chlorsaurem Silber in Ammoniakflüssigkeit gibt beim Verdampfen chlorsaures Silber-Ammoniak, $AgClO_3 + 2\,H_3N$, in prismatischen Krystallen, welche leicht löslich sind in Wasser und Weingeist, bei 100° C. schmelzen und Ammoniak verlieren, so dass bei 280° C. das Silbersalz zurückbleibt. Rasch erhitzt explodirt die Verbindung. Aus der Lösung derselben scheidet Kali einen grauen Niederschlag von Knallsilber aus (Wächter); (siehe schwefelsaures Silber).

Ueberchlorsaures Silber. — Die Lösung des Silberoxyds in wässeriger Ueberchlorsäure hinterlässt das Salz beim Verdampfen als weisses Pulver, das an der Luft zerfliesst und auch von Weingeist gelöst

---

[1]) Mém. de l'acad. r. de Belgique 35, 103; vergl. Balard, Ann. chim. phys. 57, 241. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 46, 306. — [3]) J. pr. Chem. 30, 321.

wird. Es ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur wird es plötzlich zerlegt. Papier, welches man mit der Lösung desselben getränkt hat, verpufft bei 200° C. sehr heftig (Serullas [1]).

Bromsaures Silber, $AgBrO_3$. — Das Salz ist so wenig löslich in Wasser, dass es durch Wechselzersetzung erhalten werden kann. Bei Anwendung von salpetersaurem Silber enthält das Salz auch nach sehr langem Auswaschen etwas Nitrat, bei Anwendung von schwefelsaurem Silber ist es rein. Durch Einwirkung von Licht wird es grau, jedoch nur dann, wenn die Luft organische Substanzen enthält, im anderen Falle bleibt es weiss (Stas), und beim langsamen Erhitzen zerfällt es in Sauerstoffgas und Bromsilber. Rasch erhitzt, verpufft es. Es krystallisirt, nach Marignac [2]), in quadratischen, milchweissen Prismen. Durch wässerige schweflige Säure wird es zu Bromsilber reducirt (Stas).

Die Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit liefert beim Verdunsten farblose Prismen von bromsaurem Silber-Ammoniak, $AgBrO_3 + 2H_3N$, das ungemein leicht zersetzt wird (Rammelsberg [3]).

Jodsaures Silber, $AgJO_3$. — Das Salz wird durch Wechselzersetzung als weisser Niederschlag erhalten, der selbst in Salpetersäure nur wenig löslich ist, so dass Jodsäure, anstatt des Jodsäuresalzes, zur Darstellung benutzt werden kann. Auch hier ist das Salz bei Anwendung von salpetersaurem Silber mit etwas des letzteren verunreinigt (Stas). Von Ammoniakflüssigkeit wird es leicht gelöst, und aus dieser Lösung schiesst es, frei von Ammoniak, in glänzenden [nach Marignac [4]) monoklinen] Prismen an. Beim Erhitzen zerfällt es in Jodsilber und Sauerstoff [Rammelsberg [5]), Benckiser [6])]. Mit concentrirter Schwefelsäure lässt es sich auf 300° erhitzen, ohne dass freies Jod oder Sauerstoff entstehen, bei Gegenwart organischer Substanzen wird aber schon bei 170° Jod ausgeschieden und Kohlensäure gebildet (Ladenburg [7]).

Ueberjodsaures Silber. — Das neutrale Salz ist das Material für die Bereitung der Ueberjodsäure und ist bei dieser schon besprochen worden (1. Abth., S. 481). Aus der Lösung des Tetranatriumperjodats fällt salpetersaures Silber einen grünlich gelben Niederschlag, der, in erwärmter verdünnter Salpetersäure gelöst, beim Erkalten der Lösung gelbe, nach Rammelsberg [8]) rhomboëdrische Krystalle von Tetrasilberperjodat liefert, der Formel $Ag_4J_2O_9 + 3H_2O$ (oder $Ag_2H_3JO_6$) entsprechend. Dampft man aber die Lösung ab, so krystallisirt schon in der Wärme neutrales Salz in orangefarbenen, wasserfreien Krystallen, $AgJO_4$, aus, indem die Salpetersäure die Hälfte des Silberoxyds zurückhält. Dieses Salz ist es, welches mit Wasser in Tetrasilberperjodat und freie Ueberjodsäure zerfällt. Bei Anwendung von kaltem Wasser entsteht das vorige Salz, das Salz mit 3 Mol. Wasser; bei Anwendung von warmem Wasser bildet sich aber ein braunrothes Salz mit nur 1 Mol. Wasser, $Ag_4J_2O_9 + H_2O$, welches natürlich auch entsteht, wenn man

---

[1]) Ann. chim. phys. [2] **46**, 307. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1857, 127. — [3]) Pogg. Ann. **52**, 94. — [4]) Ann. min. [5] **9**, 51. — [5]) Pogg. Ann. **44**, 572. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **17**, 255. — [7]) Daselbst **135**, 1. — [8]) Jahresber. f. Chem. 1857, 125.

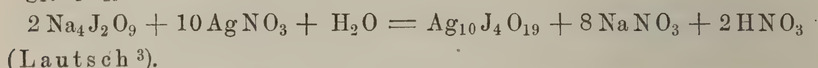
das gelbe Salz mit warmem Wasser behandelt (Ammermüller und Magnus[1]).

Behandelt man letzteres Salz längere Zeit mit kochendem Wasser oder das Salz mit 3 Mol. H_2O mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht nach Rammelsberg Pentasilberperjodat, Ag_5JO_6, als braunschwarzes Pulver, nach Fernlundh Trisilberperjodat, Ag_3JO_5. Behandelt man das Salz $Ag_4J_2O_9 + 3H_2O$ mit Ammoniak, so geht es in ein schwarzes Pulver über, welches, nach Lautsch[2]), die Zusammensetzung $Ag_8J_2O_{11}$ besitzt und nach der Gleichung



$$2Ag_4J_2O_9 + 2NH_4OH = Ag_8J_2O_{11} + 2NH_4JO_4 + H_2O$$

entsteht. Uebergiesst man das Salz $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$ auf einmal mit so viel wässerigem salpetersaurem Silber, dass auch nach dem Erwärmen noch überschüssiges Silber in Lösung bleibt, so entsteht endlich das Salz $Ag_{10}J_4O_{19}$:



$$2Na_4J_2O_9 + 10AgNO_3 + H_2O = Ag_{10}J_4O_{19} + 8NaNO_3 + 2HNO_3$$

(Lautsch[3]).

Schwefligsaures Silber, Ag_2SO_3. — Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber scheidet wässerige schweflige Säure das Salz als einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag ab. Man hat einen Ueberschuss der schwefligen Säure zu vermeiden, weil dieser reducirend wirkt, und man muss den Niederschlag rasch von der Flüssigkeit trennen, weil er darin ebenfalls allmälig zersetzt wird.

Das Salz ist sehr wenig beständig, es färbt sich am Lichte dunkel, zerfällt beim Erwärmen bis 100° C., für sich oder in Wasser, in Silber und Schwefelsäuresalz. Kaltes Wasser löst es sehr wenig. Von Ammoniakflüssigkeit wird es leicht gelöst und auch lösliche Schwefligsäuresalze nehmen es reichlich auf, indem Doppelverbindungen entstehen (Berthier[4]) Muspratt[5]). Das Natriumdoppelsalz scheidet sich plötzlich aus einer gesättigten Lösung von schwefligsaurem Silber in schwefligsaurem Natrium in kleinen, perlglänzenden Nadeln aus, die der Formel $AgNaSO_3 + 2H_2O$ entsprechend zusammengesetzt sind und von Wasser zersetzt werden (Svenson[6]). Beim Erhitzen des schwefligsauren Silbers mit Jodäthyl entsteht nicht der Aether $SO(OC_2H_5)_2$, sondern Aethylsulfonsäureäther, $C_2H_5SO_2OC_2H_5$ [7]). Danach ist es sehr wahrscheinlich, dass das Silbersalz die Constitution $AgSO_2OAg$ besitzt (1. Abth., S. 634).

Schwefelsaures Silber, Ag_2SO_4. — Wie das Kupfer verwandelt sich auch das Silber beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in höherer Temperatur, unter Freiwerden von schwefliger Säure, in schwefelsaures Silber. Darauf beruht die Scheidung des Silbers von Gold durch die sogenannte Affinirung (*Affinage*). — Das Salz ist so schwer löslich in Wasser, dass es sich auch ausscheidet, wenn man eine nicht zu verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silber mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem

---

[1]) Pogg. Ann. 28, 516. — [2]) J. pr. Chem. 100, 75. — [3]) A. a. O. vergl. Rammelsberg, Deutsch. chem. Ges. Ber. 2, 18. — [4]) Ann. chim. phys. [3] 7, 82. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 50, 286. — [6]) Lund's Univers. Årsskrift 1869. — [7]) Kurbatow Ann. Chem. Pharm. 173, 7.

Natrium vermischt. — Dampft man salpetersaures Silber mit einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure ein, so hinterbleibt natürlich ebenfalls schwefelsaures Silber.

Das schwefelsaure Silber krystallisirt aus der heiss bereiteten Lösung, besonders schön aus einer salpetersäurehaltigen, in kleinen, glänzenden, rhombischen, wasserfreien Krystallen. Es ist isomorph mit wasserfreiem, schwefelsaurem Natrium und übermangansaurem Baryum (Mitscherlich[1]). Von siedendem Wasser bedarf es 88 Thle., um gelöst zu werden. Das specifische Gewicht desselben ist nach Karsten 5·341, nach Filhol 5·410, das des geschmolzenen nach Schröder 5·425.

Von Ammoniakflüssigkeit wird das schwefelsaure Silber reichlich gelöst, die Lösung gibt beim Verdampfen die Verbindung $Ag_2SO_4 + 4NH_3$ in tetragonalen, wasserhellen Krystallen, die sich unverändert aus Wasser umkrystallisiren lassen (Mitscherlich[2]). Trocknes schwefelsaures Silber absorbirt 2 Mol. NH_3 (H. Rose[3]).

Ein saures Salz, $AgHSO_4$, krystallisirt nach Stas aus einer Auflösung des neutralen Salzes in weniger als 3 Thln. Schwefelsäurehydrat in schwach gelblichen Prismen. Löst man dagegen das neutrale Salz in 4 bis 6 Thln. Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·75, so bilden sich nach C. Schulz[4]) grosse, dünne, perlglänzende Blätter von der Zusammensetzung $2Ag_2O, 3H_2O, 5SO_3, 2H_2O$, und bei Anwendung von 8 bis 11 Thln. Säure entstehen farblose, flache Prismen des Salzes $Ag_2O, 3H_2O, 4SO_3, 2H_2O$.

Unterschwefelsaures Silber. — Aus der Lösung des kohlensauren Silbers in wässeriger Unterschwefelsäure erhielt Heeren[4]) luftbeständige, rhombische Krystalle, nach der Formel $Ag_2S_2O_6 + 2H_2O$ zusammengesetzt. Sie sind isomorph mit dem entsprechenden Natriumsalze und lösen sich in 2 Thln. Wasser von 16^0. — Aus einer warm bereiteten Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit schiessen kleine Krystalle der Verbindung $Ag_2S_2O_6 + 4NH_3 + H_2O$ an (Rammelsberg[5]) Aus einer Lösung gleicher Molecüle von unterschwefelsaurem Silber und Natrium erhält man das Doppelsalz $AgNaS_2O_6 + 2H_2O$ in grossen, gut ausgebildeten, luftbeständigen Krystallen (Kraut[6]).

Unterschwefligsaures Silber. Setzt man eine Lösung von salpetersaurem Silber zu einer solchen von unterschwefligsaurem Natrium, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich zuerst beim Umschütteln wieder löst, bei grösserem Zusatze von Silbernitrat aber bleibt und anfangs weiss erscheint. Schon nach kurzer Zeit wird derselbe aber graugelb und zuletzt fast schwarz, indem ein Gemisch von unterschwefligsaurem Silber und Schwefelsilber entsteht. Wird dies mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit Ammoniak behandelt, so geht nur das unterschwefligsaure Silber in Lösung und wird aus dem Filtrat durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure gefällt. Nach Böttger erhält man das Salz, wenn man zu einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und dann Alkohol hinzufügt. Es bildet ein schneeweisses, in Wasser wenig lösliches Pulver von süssem

---

[1]) Pogg. Ann. 12, 138; 25, 301. — [2]) Daselbst 133, 137. — [3]) Daselbst 20, 153. — [4]) Daselbst 7, 192. — [5]) Daselbst 58, 298. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 118, 96.

Geschmacke (Herschel[1]), das sehr leicht in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt:



$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Das unterschwefligsaure Silber hat ein grosses Bestreben, mit den Unterschwefligsäuresalzen der Alkalien und alkalischen Erden Doppelsalze zu bilden. Hierauf beruht es, dass der weisse Niederschlag, welcher durch Silbernitrat in Lösungen eines derartigen unterschwefligsauren Salzes hervorgerufen wird, sich anfänglich wieder löst, indem ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Alkali und unterschwefligsaurem Silber entsteht. Ebenso bildet sich ein solches, wenn man Chlorsilber oder salpetersaures Silber zu der Lösung der gedachten Unterschwefligsäuresalze setzt, wobei natürlich gleichzeitig resp. Chlorid oder Salpetersäuresalz entstehen. Dies ist der Weg zur Darstellung dieser Doppelsalze, welche von Herschel[2]) zuerst beobachtet und untersucht worden sind.

Es existiren zwei Classen dieser Doppelsalze, den Formeln $2R_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$ und $RAgS_2O_3$ entsprechend. Die Salze der ersten Classe sind leicht löslich in Wasser und werden aus der Lösung durch Weingeist gefällt; die Salze der zweiten Classe sind unlöslich, oder schwerlöslich, und scheiden sich krystallinisch oder pulverig aus, wenn man zu der Lösung der ersteren Salze noch Silbersalz hinzufügt.

Die Darstellung der Natriumsalze, mit denen sich auch Lenz[3]) beschäftigt hat, mag als specielles Beispiel der Bereitung dieser Doppelsalze angeführt werden. Man tröpfelt in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, unter beständigem Umrühren, so lange eine Lösung von salpetersaurem Silber, bis der entstehende Niederschlag beständig wird. Fügt man dann Weingeist zu, so scheidet sich das Salz $2Na_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3 + 2H_2O$ in glänzenden Blättchen aus, die mit Weingeist auszuwaschen sind. Fährt man aber, anstatt Weingeist hinzuzufügen, noch fort, Silbersalzlösung zuzusetzen, so scheidet sich das schwerlösliche, anfangs flockig auftretende, bald aber krystallinisch werdende Salz $2NaAgS_2O_3 + H_2O$ aus, das mit Wasser abgewaschen werden muss. Zur Darstellung des löslichen Salzes kann man auch frisch gefälltes, vollkommen ausgewaschenes Chlorsilber in die Lösung des unterschwefligsauren Natriums eintragen, so lange, bis die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung des unlöslichen Salzes anfängt zu trüben, und dann Weingeist hinzufügen.

Von Herschel sind noch die Ammonium-, Kalium-, Calcium-, Strontium- und Blei-Doppelsalze dargestellt.

Die unlöslichen Doppelsalze werden leicht von Ammoniakflüssigkeit gelöst, und diese Lösung, sowie die wässerige Lösung der löslichen Salze, ist durch einen intensiv süssen Geschmack ausgezeichnet. Bemerkenswerth ist, dass in der Lösung dieser Doppelsalze das Silber durch Salzsäure nicht angezeigt wird. Man benutzt Lösungen, welche diese Doppelsalze enthalten, als Versilberungsflüssigkeit (siehe Versilbern).

Die leichte Zersetzbarkeit dieser Salze wurde schon oben angedeutet. Beim Erwärmen für sich oder mit Wasser oder in Lösung erfolgt die Bildung von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silber, man muss deshalb bei der Bereitung die Temperatur möglichst niedrig halten. Säuren

---

[1]) Edinb. Phil. J. 1, 26; 2, 154. — [2]) Daselbst 1, 398. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 40, 94.

wirken natürlich ebenfalls sehr zersetzend, sie veranlassen, in Folge des Freiwerdens der so unbeständigen unterschwefligen Säure, die Ausscheidung von Schwefelsilber. Auch durch Einwirkung von überschüssigem unterschwefligsaurem Alkali wird die Ausscheidung von Schwefelsilber, also die Zersetzung, veranlasst.

Selenigsaures Silber, Ag_2SeO_3. — Das Salz ist so schwer löslich, dass es durch wechselseitige Zersetzung erhalten werden kann. Aus heissem salpetersäurehaltigem Wasser krystallisirt es (Berzelius). Mit Brom und Wasser geschüttelt bildet es reine Selensäure (J. Thomsen[1]).

Selensaures Silber, Ag_2SeO_4, gleicht dem Schwefelsäuresalze, mit welchem es isomorph ist (Mitscherlich).

Tellursaures Silber. — Das neutrale Salz, Ag_2TeO_4, ist ein dunkelgelber Niederschlag. Von Wasser wird es zerlegt, es entsteht ein braunes basisches Salz, nach dem Kochen mit Wasser der Formel $3 Ag_2O, 2 TeO_3$ entsprechend. Eine Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit, mit salpetersaurem Silber gemischt und verdampft, gibt das noch basischere Salz $3 Ag_2O, TeO_3$. — Mit den sauren Kaliumsalzen der Tellursäure können auch entsprechende Silbersalze erhalten werden. Sie sind unlöslich (Berzelius).

Salpetersaures Silber (Silbersalpeter). — Formel $AgNO_3$. — Moleculargewicht 170. — In 100: Silberoxyd 68, Salpetersäure 32.

Wird ein Stück reines Silber in Salpetersäure gelegt, so löst es sich bei niederer Temperatur ohne Aufbrausen, und die Flüssigkeit färbt sich blau, indem wahrscheinlich durch Einwirkung des entstehenden Stickoxydgases auf die Salpetersäure salpetrige Säure gebildet wird. Erwärmt man aber, oder gestattet man eine Erhöhung der Temperatur, so wird das Metall unter stürmischer Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst.

Zur Darstellung des Salzes trägt man reines Silber, zerkleinert oder als Pulver (S. 976), nach und nach in mässig concentrirte Salpetersäure, bis, selbst beim Erwärmen, nicht mehr Einwirkung stattfindet, oder löst man Silberoxyd (S. 985) bis zur Sättigung in verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten, Eindampfen u. s. w. gibt die Lösung farblose Tafeln von wasserfreiem salpetersaurem Silber. Zweckmässig ist es, den Ueberschuss der Salpetersäure zu verjagen, durch Eindampfen der Lösung zur Trockne, dann den Rückstand wieder in Wasser aufzunehmen und zur Krystallisation zu bringen.

Aus kupferhaltigem Silber kann auf folgende Weise ein reines Salz gewonnen werden. Man löst das Silber in mässig concentrirter Salpetersäure bis zur vollkommenen Sättigung derselben auf, fällt aus einem Theile der Lösung mittelst Kalilauge Silberoxyd (kupferoxydhaltiges), süsst dasselbe aus und digerirt es mit dem übrigen Antheile der Lösung, wodurch das Kupferoxyd ausgefällt wird. Die filtrirte farblose Flüssigkeit liefert beim Verdampfen Krystalle von reinem salpetersaurem Silber. H. Rose hat die Zweckmässigkeit dieser Methode bestätigt, bei welcher nur zu beklagen ist, dass das Silber ein mehr als dreimal so hohes Aequivalent als das Kupfer hat. Um das Silber desjenigen Silberoxyds zu gewinnen,

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 2, 598. Vergl. 1. Abth., S. 805.

welches dem ausgefällten Kupferoxyde beigemengt ist, übergiesst man dies mit Salzsäure, wodurch Kupferchlorid entsteht und gelöst wird, während Chlorsilber zurückbleibt, das man auf reines Silber verarbeitet. — Wenn man die Lösung des kupferhaltigen Silbers zur Trockne eindampft und den Rückstand vorsichtig schmilzt, so wird das salpetersaure Kupfer zersetzt, ehe das Silbersalz zersetzt wird. Wasser löst dann aus der Schmelze reines Silbersalz, lässt Kupferoxyd zurück. Der Zeitpunkt beim Schmelzen, wo die Zersetzung des Kupfersalzes beendet ist, kann nur durch Auflösen von Proben der schmelzenden Masse und Prüfung ermittelt werden; die Masse schäumt und spritzt beim Schmelzen; das Schmelzen muss in Porcellan ausgeführt werden; Alles dies macht das Verfahren widerwärtig und unpraktisch.

Grössere Mengen von kupferhaltigem salpetersaurem Silber können durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden, da das Silbersalz weit leichter krystallisirt als das Kupfersalz. Durch Abwaschen der Krystalle des Silbersalzes mit starker Salpetersäure lässt sich die anhängende kupferhaltige Mutterlauge abspülen. Man kann auch erst ziemlich reine Krystalle darstellen und aus deren Lösung dann durch Silberoxyd den Rest des Kupferoxyds fällen (siehe oben).

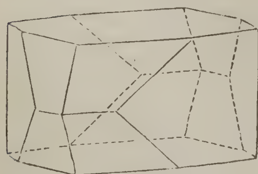
Das salpetersaure Silber krystallisirt wasserfrei in farblosen, klingenden Tafeln des rhombischen Systems (Fig. 207). Es schmilzt bei 198^0 und hat ein specifisches Gewicht von 4·3554 (Karsten), 4·328 (Schröder). Am Lichte hält es sich unverändert weiss, wenn es nicht mit organischen Substanzen in Berührung gekommen war. Jede Berührung mit der Hand oder Papier ist deshalb zu vermeiden, wenn es vollkommen farblos bleiben soll (siehe unten). Es schmeckt herbe metallisch und wirkt ätzend giftig.

In Wasser ist es sehr leicht löslich und auch löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 11^0 lösen nach Schnauss[1]) 127·7 Thle. Silbernitrat, nach Kremers[2]) lösen 100 Thle. Wasser bei:

0^0	. . .	121·9 Thle.
19·5	. . .	227·3 „
54	. . .	500·0 „
85	. . .	714·0 „
110	. . .	1111·0 „

Die gesättigte Lösung siedet über 125^0. Von Weingeist sind 4 Thle. zur Lösung nöthig. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier nicht, sondern ist völlig neutral. Concentrirte Salpetersäure löst es nicht oder doch nur sehr wenig, daher wirkt solche Säure nicht auf Silber.

Fig. 207.



In der Glühhitze wird das Salz, mit Zurücklassung von metallischem Silber, zersetzt; auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, verbrennt es die Kohle unter lebhafter Reaction und es bleibt ein sehr schöner weisser Ueberzug von mattem Silber, das unter dem Polirstahl Glanz erhält.

Gewöhnlich wird das Salz nicht in krystallisirtem Zustande, sondern geschmolzen und in kleine Cylinder gegossen, in den Handel gebracht. Es

[1]) Arch. Pharm. [2] 82, 260. — [2]) Pogg. Ann. 92, 497.

ist dies der Höllenstein, der *Lapis infernalis*, das *Argentum nitricum fusum* der Apotheken. Man schmilzt das krystallisirte Salz oder den Rückstand vom Eindampfen der reinen Silberlösung bei möglichst gelinder Hitze, bis sie ruhig fliessen, und giesst die geschmolzene Masse in die Form (Lapisform). Man erhält vollkommen weisse Cylinder, wenn das Salz kupferfrei war und wenn man die Temperatur nicht ungebührlich erhöhte, wodurch Abscheidung von Silber und in Folge davon Schwärzung vermieden wird. Durch Zusetzen einiger Tropfen von Salpetersäure zu dem schmelzenden Salze, vor dem Ausgiessen in die Form, lassen sich Spuren von reducirtem Silber wieder in Auflösung bringen; auch wird dadurch etwa entstandenes Salpetrigsäuresalz zersetzt. Bei dem Schmelzen ist das Hineinfallen von brennbaren Körpern, z. B. von Kohle, in den Tiegel auf das Sorgfältigste zu verhüten, damit nicht Verpuffung und Reduction erfolge. Das Schmelzen geschieht am besten in einer silbernen, mit Ausguss und hölzernem Stiele versehenen tiefen Kelle, über der Spiritusflamme oder Gasflamme, in kleinen, der Grösse der Form angemessenen Antheilen. Weniger bequem sind Silbertiegel oder Porcellantiegel. Die Form ist von Serpentinstein oder von versilberter Bronze oder versilbertem Messing; sie wird mit feingepulvertem Talk eingerieben, um das Anhaften zu verhüten, nicht mit Oel. Die Köpfe der Cylinder (Eingüsse) werden abgeschlagen und wieder eingeschmolzen. Berührung mit den Händen und mit Papier ist zu vermeiden; man arbeitet auf einem Porcellanteller.

Das geschmolzene salpetersaure Silber muss ungefärbte oder doch nur wenig gefärbte Stängelchen darstellen, welche auf dem Bruche strahligkrystallinisch erscheinen (schwärzliche Färbung von reducirtem Silber, von Kupferoxyd, grünliche von Kupfersalz). — Es muss sich in Wasser vollständig lösen (das schwärzliche hinterlässt metallisches Silber oder Kupferoxyd, welche auf Zusatz von Salpetersäure gelöst werden). — Die Lösung des Salzes darf durch ein Uebermaass von Ammoniakflüssigkeit nicht blau gefärbt werden (Kupfersalz); Schwefelsäure darf darin nicht einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei hervorbringen (salpetersaures Blei, von bleihaltigem Silber; schwefelsaures Silber, das aus concentrirter Lösung bei diesem Versuche ebenfalls niederfallen kann, löst sich auf Zusatz von Wasser). Eine dunkelgelbe Farbe des durch Jodkalium in der Lösung entstehenden Niederschlages von Jodsilber deutet ebenfalls auf Bleigehalt. — Fällt man aus der Lösung des Salzes das Silber durch Salzsäure aus, so muss die abfiltrirte Flüssigkeit vollständig verdampfbar sein (Kupfer, selbst Blei sind in dem Rückstande leicht nachzuweisen; auch Alkalien, Salpeter). — Vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, muss das Präparat nur metallisches Silber hinterlassen; benetzt man die Stelle mit Wasser und bringt man Curcumapapier darauf, so darf dies nicht gebräunt werden. Wird Papier mit einer Lösung des Präparats getränkt, getrocknet und verbrannt, so darf die Asche nicht alkalisch reagiren.

In der Wundarzneikunst wird der Höllenstein als Aetzmittel vielfach benutzt; er zerstört das Fleisch und Wucherungen. Für diese Verwendung ist er eben in die Form von Stängelchen gebracht; man fasst die Stängelchen in eine Hülse, da sie nicht mit den Fingern berührt werden dürfen. Die Leichtzerbrechlichkeit des reinen Präparats ist hierbei störend; man setzt deshalb wohl beim Schmelzen absichtlich etwas Chlorsilber hinzu, um die krystallinische Beschaffenheit zu beseitigen, oder man erhitzt

beim Schmelzen bis zur beginnenden Zersetzung des Salzes, wo dann ein von Silber dunkel gefärbtes, weniger zerbrechliches Präparat resultirt. Taucht man die Spitze eines Silberdrahtes in starke Salpetersäure, so bildet sich nach dem Herausziehen aus der Säure salpetersaures Silber auf der Spitze, und erhitzt man diese dann vorsichtig, so erhält sie einen Ueberzug von Höllenstein. Einige Pharmacopöen lassen durch Zusammenschmelzen von salpetersaurem Silber mit verschiedenen Mengen Salpeter einen weniger energisch wirkenden Höllenstein darstellen.

Für die zahlreichen anderen Verwendungen, welche das salpetersaure Silber erleidet, ist das reinste Salz das beste, ja für manche Verwendungen ist vollkommene Reinheit unerlässlich. Dies ist z. B. der Fall bei dem von den Photographen benutzten Salze (S. 993); nach Varrentrapp macht schon ein äusserst geringer Bleigehalt das Salz für diese unbrauchbar.

Die Eigenschaft, am Lichte geschwärzt zu werden, welche organische Stoffe erhalten, wenn man sie mit der Lösung des Salzes tränkt, Folge der Reduction des Silberoxyds zu Silber, benutzt man zur Darstellung sogenannter unauslöschlicher Tinte zum Zeichnen der Wäsche. Dieselbe besteht aus einer durch arabisches Gummi etwas zähflüssig gemachten Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser. Die zu zeichnende Stelle wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium grundirt, der man ebenfalls etwas arabisches Gummi zugesetzt hat; nach dem Trocknen wird sie dann mit der Silberauflösung, die man mit etwas Saftgrün oder Tusch gefärbt hat, beschrieben oder mittelst eines hölzernen Stempels bedruckt. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, werden die Schriftzüge schwarz oder dunkelbraun. Zum Grundiren wird eine Lösung von 6 Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natrium und 17 Thln. arabischem Gummi in 30 Thln. Wasser empfohlen; zum Schreiben eine Lösung von 1 Thl. Silbersalz und 1 Thl. Saftgrün in 8 Thln. Wasser. Vorschriften zur Bereitung einer solchen Tinte, für welche die zu zeichnende Stelle nicht grundirt zu werden braucht, sind von Guiller gegeben worden. Er empfiehlt 12 Thle. salpetersaures Silber, 85 Thle. Wasser, 20 Thle. arabisches Gummi, 22 Thle. kohlensaures Natrium, 20 Thle. Ammoniakflüssigkeit. Das trockne kohlensaure Natrium wird in Wasser gelöst, der Lösung das arabische Gummi zugegeben und dieselbe mit der Lösung des Silbersalzes in der Ammoniakflüssigkeit vermischt. Man erwärmt; beim Siedepunkte wird die Mischung dunkel und klar. Zum Stempeln sehr geeignet ist die Mischung aus 5 Thln. salpetersaurem Silber, 12 Thln. Wasser, 5 Thln. Gummi, 7 Thln. kohlensaurem Natrium, 10 Thln. Ammoniakflüssigkeit, eingedampft, bis die Flüssigkeit sehr dunkelbraun geworden ist. Auch ein Zusatz von Kupfervitriol kann gemacht werden, z. B. 17 Thle. salpetersaures Silber, 85 Thle. Wasser, 20 Thle. Gummi, 22 Thle. kohlensaures Natrium, 42 Thle. Ammoniakflüssigkeit, 33 Thle. Kupfervitriol [1]). — Die Lösung des salpetersauren Silbers in Wasser oder Aether benutzt man auch zum Schwärzen der Haare. Bisweilen wendet man hierbei, nach der Silberlösung, noch eine Lösung von Schwefelleber an, um schwarzes

---

[1]) Die Bleicher benutzen anstatt der etwas kostspieligen Silbersalzauflösung als Zeichnentinte eine Auflösung von Steinkohlentheer in Steinöl, welche der Einwirkung von Chlor widersteht, und welche daher dem Zwecke sehr gut entspricht.

Schwefelsilber zu erzeugen. — Auf jeder Stelle der Haut, welche mit der Lösung von salpetersaurem Silber benetzt wird, entsteht ein schwarzbrauner Flecken. Diese Flecken, so wie die ähnlichen auf Wäsche und die Schriftzüge der sogenannten unauslöschlichen Tinte sind nicht leicht zu beseitigen. Man behandelt sie abwechselnd mit Chlorwasser oder Chlorkalklösung und Ammoniakflüssigkeit, oder mit Jodlösung und einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium. Es entsteht Chlorsilber, das in Ammoniakflüssigkeit, oder Jodsilber, das in unterschwefligsaurem Natrium löslich ist. Cyankalium oder eine Lösung von Jod in Cyankaliumlösung lösen die Flecken ebenfalls. Für diese muss aber die Haut unverletzt sein.

Auch als Arzneimittel wird das salpetersaure Silber angewandt, natürlich in kleinen Gaben, z. B. als Mittel gegen Epilepsie. Die Haut der Individuen, welche dasselbe anhaltend genommen haben, wird durch das Licht dunkel, violettschwärzlich, indem sich metallisches Silber in derselben ablagert. Diese Ablagerung des Silbers gibt einen Beweis dafür ab, dass Metallsalze durch das Blut in alle Theile des Körpers gelangen.

Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber absorbirt 2 Mol. Ammoniakgas und gibt die, nach Marignac[1]) rhombisch krystallisirende Verbindung $AgNO_3 + 2NH_3$ [C. G. Mitscherlich[2]), Kane[3])]. Das trockne gepulverte salpetersaure Silber absorbirt 3 Mol. Ammoniakgas, bildet also: $AgNO_3 + 3NH_3$ (H. Rose[4]). Das erstere salpetersaure Silber-Ammoniak kann als ein Salz von Ammonium-Silber-Ammonium, $[N(NH_4)AgH_2 . NO_3]$, das zweite als ein Salz von Diammonium-Silber-Ammonium, $[N(NH_4)_2AgH . NO_3]$ betrachtet werden.

Wird eine Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von salpetersaurem Natrium vermischt und über Schwefelsäure verdunsten gelassen, so scheiden sich nach H. Rose[5]) zuerst Krystalle des letzteren Salzes ohne Silber ab, hierauf aber rhomboëdrische Krystalle von salpetersaurem Natrium, die beträchtliche Mengen salpetersaures Silber enthalten. Auf 1 Aeq. des letzteren kamen zu verschiedenen Zeiten 4·2, 3·7 und 3·2 Aeq. des ersteren Salzes, so dass ein Zusammenkrystallisiren der beiden Salze in jedem Verhältnisse anzunehmen ist. Da das wasserfreie salpetersaure Natrium für sich nur in rhomboëdrischen, das salpetersaure Silber dagegen für sich nur in rhombischen Krystallen erhalten werden kann, so findet hier einer von den Fällen statt, wo die Krystallisationskraft des einen Körpers einen anders krystallisirenden zwingt, seine ursprüngliche Form aufzugeben und die Form des ersteren anzunehmen. — Ein ganz gleiches Verhalten zeigt das salpetersaure Silber, wenn man es mit salpetersaurem Kalium zusammen langsam verdunsten lässt. Nachdem sich zuerst prismatische Krystalle von reinem Salpeter ausgeschieden haben, erscheinen ebenfalls prismatische Krystalle mit beträchtlichem Silbergehalte (auf 3 Aeq. Salpeter 1 Aeq. salpetersaures Silber). Das salpetersaure Silber, obgleich im nämlichen Systeme (zwei- und zweigliederig; rhombisch) wie der Salpeter krystallisirend, erscheint indess gewöhnlich nur in Tafelform, während es hier in die Prismenform eingegangen ist (H. Rose).

---

[1]) Pogg. Ann. **9**, 413. — [2]) Ann. chim. phys. [2] **72**, 288. — [3]) Pogg. Ann. **20**, 153. — [4]) Kopp u. Will, Jahresber. 1857, 256. — [5]) Pogg. Ann. **102**, 436, und **106**, 320; auch Chem. Centralbl. 1858, 128.

Salpetersaures Silber-Bromsilber. — Frisch gefälltes Bromsilber löst sich schwierig in einer sehr concentrirten heissen Lösung von salpetersaurem Silber. Die beim Erkalten sich abscheidenden feinen Krystalle, welche von der Mutterlauge, ehe die Krystallisation des salpetersauren Salzes beginnt, zu trennen sind, bestehen aus $AgNO_3 + AgBr$. — Chlorsilber löst sich noch schwieriger, als Bromsilber, und scheint eine ähnliche Verbindung zu bilden (Risse [1]).

Salpetersaures Silber-Jodsilber. — Preuss [2]) hat die Existenz einer krystallisirbaren Verbindung von salpetersaurem Silber und Jodsilber zuerst erkannt. Hierauf erhielt Schnauss [3]) durch Lösen von Jodsilber in heisser salpetersaurer Silberlösung und Abkühlen nadelförmige Krystalle der Verbindung $AgNO_3 + AgJ$. Weltzien [4]), welcher ebenso verfuhr, erhielt nur die Verbindung $2 AgNO_3 + AgJ$, während Kremers [5]) nicht die Verbindung von Weltzien, wohl aber diejenige von Schnauss erhalten konnte. Durch spätere Untersuchungen von Riche [6]) und von Risse [7]) hat sich nun herausgestellt, dass die Weltzien'sche Verbindung wirklich existirt, dagegen jene von Schnauss und Kremers wahrscheinlich als eine Lösung von Jodsilber in dieser anzusehen ist.

Wird nämlich nach Risse eine heisse concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber mit überschüssigem Jodsilber gekocht, so löst sich letzteres in reichlicher Menge, indem sich zugleich eine ölartige Flüssigkeit am Boden ansammelt. Die Farbe der letzteren ist hellgelb bis braungelb, je nach der Menge des zugefügten Jodsilbers variirend. Die über derselben stehende klare Flüssigkeit liefert beim Erkalten seidenglänzende, concentrisch gruppirte Prismen, welche bei 105° C. schmelzen und die Zusammensetzung $2 AgNO_3 + AgJ$ haben. Die ölartige Flüssigkeit ist je nach der grösseren oder geringeren Menge des angewandten Jodsilbers verschieden zusammengesetzt, nach A. W. Hofmann [8]) enthält sie auf 3 Mol. Jodsilber 2 bis 9 Mol. Silbernitrat. Wird sie so lange mit einer Lösung von salpetersaurem Silber gekocht, als noch Jodsilber ausgezogen wird und sie nur noch schwach gelblich gefärbt ist, so ist sie in die vorige Verbindung verwandelt und kann aus wenig Wasser umkrystallisirt werden. — Auch durch Zusammenschmelzen von salpetersaurem Silber und Jodsilber im entsprechenden Verhältnisse und Auflösen in wenig siedendem Wasser kann die Verbindung erhalten werden.

Salpetrigsaures Silber, $AgNO_2$. — Dies für die Darstellung anderer Salpetrigsäuresalze wichtige Salz wird durch Wechselzersetzung der Lösungen von salpetersaurem Silber und salpetrigsaurem Alkali erhalten. Nach V. Meyer [9]) mischt man am besten concentrirte warme Lösungen von 10 salpetrigsaurem Kalium und 16 salpetersaurem Silber und kühlt ab. Der gewaschene und abgesogene Niederschlag wird rasch im Wasserbade getrocknet. Das Salz scheidet sich aus den kalten Lösungen als ein aus zarten Prismen bestehendes Pulver ab, aus heissen Lösungen in zolllangen, wahrscheinlich triklinen Prismen. Es löst sich nach Mitscherlich in 120 Thln. kaltem, nach Fischer in 300 Thln. Wasser,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **111**, 42. — [2]) Ebendas. **29**, 329. — [3]) Arch. Pharm. [2] **82**, 260; auch Pharm. Centralbl. 1855, 514. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 127. — [5]) J. pr. Chem. **71**, 54. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **111**, 39. — [7]) Ebend. — [8]) Phil. J. Trans. [2] **1**, 29. — [9]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 23.

reichlicher in heissem Wasser. Geringere Mengen des Salzes erscheinen weiss, grössere gelblich (Mitscherlich[1]), Fischer[2]). Nach Proust entsteht es auch beim Kochen von wässerigem salpetersaurem Silber mit Silberpulver unter Entwickelung von Stickoxyd.

Nach Persoz[3]) entsteht salpetrigsaures Silber beim vorsichtigen Schmelzen des Salpetersäuresalzes, was bestritten worden. Löst man das geschmolzene Salz in heissem Wasser, so krystallisirt es beim Erkalten. Vollständig lässt sich das Salpetersäuresalz nicht in Salpetrigsäuresalz umwandeln, indem das Bestehen des letzteren immer an das Vorhandensein des ersteren in der Schmelze geknüpft ist. Besonders reichlich bildet es sich beim Schmelzen eines Gemenges von Salpeter und salpetersaurem Silber, indem wahrscheinlich das folgende Doppelsalz entsteht.

Salpetrigsaures Silber-Kalium, $2(AgNO_2, KNO_2) + H_2O$. — Zur Bereitung dieses Doppelsalzes löst man, nach Fischer, salpetersaures Silber in überschüssiger Lösung von salpetrigsaurem Kalium. Es scheidet sich entweder sogleich oder nach einiger Zeit krystallisirt (rhombisch) aus, es ist gelblich, an der Luft beständig, zerfällt bei gelindem Erwärmen in seine beiden näheren Bestandtheile, ebenso bei der Einwirkung von Wasser, indem sich das Kaliumsalz löst, das Silbersalz zum grössten Theil ungelöst bleibt.

Orthophosphorsaures Silber. — Werden die Lösungen von salpetersaurem Silber und gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium gemischt, so scheidet sich das neutrale Salz Ag_3PO_4 als gelber Niederschlag aus und die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer von freier Salpetersäure (2. Abth., S. 361). Der Niederschlag hat nach Stromeyer bei 7·5^0 ein specifisches Gewicht von 7·321, schmilzt beim Erhitzen, schwärzt sich am Lichte und wird leicht von Säuren und von Ammoniakflüssigkeit aufgelöst. Aus letzterer Lösung scheidet sich beim Verdampfen das Salz körnig krystallinisch ab.

Die Auflösung des vorigen Salzes in Phosphorsäure liefert, nach Berzelius[4]), beim Verdampfen farblose Krystalle von einfach saurem Salz Ag_2HPO_4; Schwarzenberg[5]) konnte dasselbe indess so nicht erhalten, wohl aber wurde das Salz als Krystallpulver aus der Lösung auf Zusatz von Aether gefällt. Mit Wasser zerfällt es sogleich in Phosphorsäure und in das gelbe Salz, es muss deshalb mit Alkohol gewaschen werden. — Wird eine Lösung des gelben Salzes in überschüssiger Phosphorsäure längere Zeit in der Wärme behandelt, so wird das orthophosphorsaure Silber in das Pyrophosphorsäuresalz verwandelt, welches durch Aether und Alkohol aus der syrupdicken Flüssigkeit abgeschieden wird (Hurtzig und Geuther[6]).

Lassaigne[7]) benutzt das neutrale phosphorsaure Silber zur Scheidung mancher Chlormetalle von Salpetersäuresalzen. Behandelt man z. B. ein Gemenge von Chlormagnesium und salpetersaurem Magnesium in der Wärme mit phosphorsaurem Silber und Wasser, so entstehen Chlor-

---

[1]) Siehe dessen Lehrbuch. — [2]) Pogg. Ann. **74**, 115; auch Pharm. Centralbl. 1848, 401. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 177. — [4]) Siehe dessen Jahresber. **14**, 141. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 161. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **111**, 159. — [7]) Pharm. Centralbl. 1850, 121.

silber und phosphorsaures Magnesium, und nur das salpetersaure Magnesium bleibt in Lösung.

Alkoholische Lösungen lassen sich ferner durch phosphorsaures Silber von Chlornatrium befreien; es entstehen Chlorsilber und phosphorsaures Natrium, das in 80- bis 90procentigem Weingeist unlöslich ist. Man kann auf diese Weise z. B. sehr gut Zucker von Kochsalz befreien.

Pyrophosphorsaures Silber, $Ag_4P_2O_7$. — Das Salz scheidet sich als weisser Niederschlag aus, beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silber und pyrophosphorsaurem Natrium. Es hat ein specifisches Gewicht von 5·306 bei 7·5^0, ist leicht löslich in Säuren und Ammoniakflüssigkeit und schmilzt beim Erhitzen (Schwarzenberg[1]).

Löst man pyrophosphorsaures Silber in überschüssiger Orthophosphorsäure, was leicht geschieht, und setzt eine solche Lösung, indem man sie allmälig eindampfen lässt, lange Zeit (14 Tage) einer bis auf 180^0 C. steigenden Temperatur aus, so scheidet sich allmälig ein krystallinisches Pulver ab, das, von der syrupartigen Mutterlauge getrennt, mit Aether und hernach mit Alkohol gewaschen, ein saures pyrophosphorsaures Silber von der Formel $Ag_2H_2P_2O_7$ darstellt. Dasselbe wird sehr leicht vom Lichte geschwärzt, durch Kochen mit Wasser in pyrophosphorsaures Silber und eine saure, silberhaltige Flüssigkeit zerlegt, durch eine Lösung von orthophosphorsaurem Natrium selbst bei längerem Kochen nicht verändert, wenn es in dieselbe trocken eingetragen wird. Bei 225^0 C. schmilzt es unter Abgabe der Hälfte seines Wassers zu einem schmutziggrünen Glase, das bei höherer Temperatur die andere Hälfte des Wassers verliert, indem es dann geschmolzen eine hellgelbe Flüssigkeit darstellt, welche beim Erkalten ein weisses Glas liefert. In Salpetersäure ist das Salz leicht löslich (Hurtzig und Geuther[2]).

Die mit der vorigen Verbindung erhaltene und von ihr abgegossene Mutterlauge liefert nach dem Behandeln mit Aether und Alkohol ein von dem vorigen in der Zusammensetzung verschiedenes, obgleich in dem Verhalten übereinstimmendes Salz. Es unterscheidet sich wesentlich dadurch, dass es vom Lichte viel weniger leicht afficirt wird, als das vorige. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $4\,Ag_2O, 5\,H_2O, 5\,P_2O_5$ ausgedrückt; es ist nach Hurtzig und Geuther als eine Verbindung des vorigen Salzes mit Metaphosphorsäure zu betrachten: $2\,Ag_2H_2P_2O_7 + HPO_3$, womit übereinstimmt, dass es bei 200^0 C. etwa $^2/_5$ seines Wassers verliert, während die übrigen $^3/_5$ erst in höherer Temperatur weggehen.

Baer[3]) hat ein Doppelsalz, $6\,Ag_4P_2O_7 + Na_4P_2O_7 + 4\,H_2O$, dargestellt.

Metaphosphorsaures Silber. — Das aus dem glasigen metaphosphorsauren Natrium (Graham's Modification) und salpetersaurem Silber durch Wechselzersetzung erhaltene Salz ist, wenn man es sofort nach der Fällung abfiltrirt und dann auspresst, hexametaphosphorsaures Silber, $Ag_6P_6O_{18}$, es geht aber schnell in der Flüssigkeit in tetraphosphorsaures Silber, $Ag_6P_4O_{13}$, über (H. Rose[4]), das auch durch Fällen einer Lösung des entsprechenden Natriumsalzes (S. 344) mit salpetersaurem Silber erhalten wird (Fleitmann und Henneberg[5]). Das

[1]) A. a. O. — [2]) A. a. O. — [3]) Pogg. Ann. 75, 152. — [4]) Ebend. 76, 1. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 65, 330.

hexametaphosphorsaure Silber wird nach Berzelius auch durch Fällen von salpetersaurem Silber durch eine Lösung von frisch geglühter Phosphorsäure in eiskaltem Wasser erhalten, nach Fleitmann durch Zusammenschmelzen von Silberoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure. Es bildet ein weisses Pulver, löst sich in einem Ueberschusse von hexametaphosphorsaurem Natrium leicht auf und wird, wie die analogen Metaphosphorsäuresalze, durch Schütteln und Erwärmen terpentinartig weich. Nach Berzelius schmilzt es etwas über 100° zu einer wasserhellen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse.

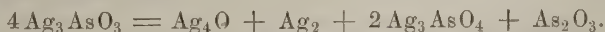
Das aus dem krystallisirten Natriumsalze von Fleitmann und Henneberg[1]) durch Wechselzersetzung erhaltene Salz krystallisirt aus der gemischten Lösung in schönen, monoklinen Krystallen, welche der Formel $Ag_3 P_3 O_9 + H_2 O$ entsprechen. Es ist trimetaphosphorsaures Silber.

Durch Wechselzersetzung der Lösungen von salpetersaurem Silber und des Fleitmann'schen dimetaphosphorsauren Natriums entsteht ein krystallinischer Niederschlag, oder wenn die Lösungen verdünnt sind, entstehen kleine Krystalle von dimetaphosphorsaurem Silber, die weniger löslich sind als das vorige Salz.

Das dem unlöslichen (Maddrell'schen) Natriumsalze entsprechende Salz wird sich wahrscheinlich wie die anderen Salze durch Erhitzen von salpetersaurem Silber mit wässeriger Phosphorsäure bis über 316° C. darstellen lassen, nämlich beim Behandeln der Masse mit Wasser als unlösliches Pulver zurückbleiben [Maddrell[2]), Fleitmann und Henneberg[3]), Fleitmann[4])].

Unterphosphorsaures Silber, $Ag_2 PO_3$, entsteht durch Fällung von unterphosphorsaurem Natrium (oder freier Unterphosphorsäure) mit Silbernitrat als weisser Niederschlag, der sich im Lichte nicht schwärzt und in Salpetersäure sowohl wie in Ammoniak leicht löslich ist (Salzer).

Arsenigsaures Silber. — Der gelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu der Auflösung von salpetersaurem Silber eine Lösung von arseniger Säure und dann vorsichtig Ammoniakflüssigkeit zugibt, ist $Ag_3 As O_3$. Er färbt sich nach einiger Zeit grünlich, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak, nicht in Kalilauge, wohl aber in arsenigsaurem Kalium (Kühn, Filhol a. a. O.). Beim Erhitzen auf 140 bis 150° schwärzt er sich, schmilzt dann und geht unter Sublimation von arseniger Säure in ein Gemisch von arsensaurem Silber, Silberoxydul und metallischem Silber über:



$$4 Ag_3 As O_3 = Ag_4 O + Ag_2 + 2 Ag_3 As O_4 + As_2 O_3.$$

Fällt man salpetersaures Silber mit einer Lösung von pyroarsenigsaurem Kalium, $K_4 As_2 O_5$ (S. 193), so entsteht nach Pasteur[5]) ein gelber Niederschlag des entsprechenden Silbersalzes und ein neutrales Filtrat. Girard[6]) beschreibt auch ein weisses Salz, $3 Ag_2 O, 2 As_2 O_3$, das er auf tropfenweisen Zusatz einer Lösung von pyroarsenigsaurem Kalium zu einer mit einem grossen Ueberschusse von salpetersaurem Ammonium versetzten Lösung von salpetersaurem Silber erhielt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 318. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 61, 53. — [3]) A. a. O. S. 305. — [4]) Pogg. Ann. 78, 239. — [5]) J. Pharm. [3] 13, 395. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 84, 255.

Arsensaures Silber. — Der rothbraune Niederschlag, welcher durch salpetersaures Silber in einer Lösung von Arsensäure und von Arsensäuresalzen hervorgebracht wird, ist das neutrale Salz, Ag_3AsO_4. Krystallinisch, dunkelpurpurfarbig erhält man das Salz nach Kühn, wenn man zu einer kochend heissen Lösung von salpetersaurem Silber eine stark concentrirte, fast syrupdicke Lösung von Arsensäure setzt. Das arsensaure Silber löst sich leicht in Salpetersäure, ebenso in Ammoniakflüssigkeit, wenn die Silberlösung nicht im Ueberschusse angewandt war, sonst schwierig und unvollkommen. Auch salpetersaures Ammonium löst es leicht. Selbst aus der Salpetersäure-Lösung von arsensaurem Calcium und arsensaurem Magnesium kann man, nach Zusatz von Silberlösung, beim Neutralisiren mit Ammoniak den rothbraunen Niederschlag erhalten; ein Ueberschuss von Ammoniak bringt beim Calciumsalze den Niederschlag nur schwierig zum Verschwinden, beim Magnesiumsalze aber sogleich, indem der weisse Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Magnesium an die Stelle tritt (H. Rose).

Schmilzt man 1 Mol. wasserhaltige Arsensäure mit 2 Mol. salpetersaurem Silber zusammen, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, so erhält man nach Setterberg das einfach saure Salz Ag_2HAsO_4 in Gestalt eines gelben Rückstandes, der aber durch Wasser sogleich unter Abscheidung von neutralem Salze zersetzt wird. Das zweifach saure Salz, AgH_2AsO_4, wird durch Verdunsten einer Lösung des neutralen Salzes in wässeriger Arsensäure erhalten und bildet farblose, durch Wasser leicht zersetzbare Krystalle.

Ein Salz von der Formel $Ag_2O, 2As_2O_5$ entsteht, wenn man das braune neutrale Salz in wässeriger Arsensäure bis zur Sättigung löst, die Lösung längere Zeit in der Wärme stehen lässt und dann allmälig eindampft. Es scheidet sich hierbei als ein weisses Krystallpulver ab. Von Wasser wird es zersetzt, in braunes Salz und Arsensäure; man muss es mit Alkohol waschen und über Schwefelsäure trocknen (Hurtzig und Geuther[1]).

Antimonsaures Silber ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag (Berzelius).

Borsaures Silber. Das interessante Verhalten der Borsäure gegen Silberoxyd ist von H. Rose untersucht worden. Schon früher hatte H. Rose[2]) gefunden, dass eine concentrirte Lösung von Borax aus einer Lösung von salpetersaurem Silber weisses borsaures Silber fällt, dass aber eine verdünnte Lösung von Borax damit einen gelbbraunen Niederschlag gibt, welcher reines Silberoxyd ist. Die Verdünnung der Boraxlösung schwächt also die Wirkung der Borsäure so, dass sie so gut wie nicht vorhanden ist, dass der Borax wie reines Alkali wirkt. Später sind von H. Rose[3]) specielle Versuche angestellt worden.

Werden concentrirte Lösungen gleicher Molecüle von neutralem borsaurem Natrium, $NaBO_2 + 4H_2O$, und von salpetersaurem Silber kalt gemischt, so entsteht ein schmutzig gelber, käsiger Niederschlag, der nicht ausgewaschen, sondern nur zwischen Fliesspapier gepresst, neutrales borsaures Silber ist, $2AgBO_2 + H_2O$, das etwas freies Silberoxyd enthält,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **111**, 168. — [2]) Pogg. Ann. **19**, 153. — [3]) Pharm. Centralbl. 1853, 205.

wovon die gelbliche Farbe herrührt. Durch Auswaschen lässt sich demselben fast alle Borsäure entziehen. Vermischt man die erwähnten Lösungen siedend, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher Silberoxyd ist.

Werden concentrirte Lösungen von 2 Mol. salpetersaurem Silber und 1 Mol. gewöhnlichem Borax kalt gemischt, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der, nicht ausgewaschen, der Formel $3 Ag_2O, 4 B_2O_3$ entspricht. Er wird durch Auswaschen ärmer an Borsäure.

Heiss gemischte Lösungen geben weisse Fällung, die aber bald grau wird und dann, zwischen Fliesspapier gepresst, die Formel $2 AgBO_2 + H_2O$ hat. Kocht man die Fällung in der Flüssigkeit, so wird sie braun und besteht dann, nach dem Aussüssen mit heissem Wasser, aus Silberoxyd.

Kohlensaures Silber. Das neutrale Salz Ag_2CO_3 fällt als blassgelbes Pulver nieder, wenn man die Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von neutralem oder zweifach kohlensaurem Alkali vermischt. Nach dem vollständigen Auswaschen ist die Farbe des Salzes citronengelb (Stas). Es ist gleichgültig, ob die Fällung kalt oder heiss, aus verdünnten oder concentrirten Lösungen erfolgt. Durch Kochen mit sehr überschüssigem Alkalisalze entsteht das basische Salz $3 Ag_2O, 2 CO_2$ (H. Rose[1]). Das kohlensaure Silber entlässt bei 100° C. die Kohlensäure, es hinterbleibt Silberoxyd, das schon bei 250° C. anfängt Sauerstoff auszugeben. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ungefähr $^1/_{1000}$ des Salzes auf. Ammoniakflüssigkeit löst es leicht, und aus der Lösung fällt Weingeist eine weisse Ammoniakverbindung, die aber schon beim Auswaschen wieder zersetzt wird. Sie verliert an der Luft so leicht das Ammoniak, dass man sie durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung nicht erhalten kann. Nach Kern[2]) erhält man dagegen durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit absolutem Alkohol eine Verbindung, $Ag_2CO_3 + 4 NH_3$, die sich erst bei 80° unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Sonnenschein[3]) hat das kohlensaure Silber als Scheidungsmittel der Magnesia von den Alkalien empfohlen, zu welchem Zwecke es mittelst kohlensauren Ammoniums gefällt wird.

Silbercyanid, Cyansilber, AgCy. — Der bequemste und beste Weg zur Darstellung der Verbindung ist, wässerige Blausäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber zu vermischen. Das Cyansilber scheidet sich dabei als käsiger, im Aeusseren dem Chlorsilber völlig gleichender Niederschlag aus. Glassford und Napier[4]) empfehlen anstatt der Blausäure eine Auflösung von Cyansilberkalium.

Die weisse Farbe des Cyansilbers erhält sich bei Einwirkung von Sonnenlicht unter der Flüssigkeit unverändert, wodurch es sich leicht von Chlorsilber unterscheidet. Beim Erhitzen gibt es Cyangas und hinterlässt Paracyansilber (Rammelsberg[5]).

Gegen die Lösungsmittel verhält sich das Cyansilber im Allgemeinen wie das Chlorsilber. Ammoniakflüssigkeit löst es sehr leicht. Salzsäure und Schwefelwasserstoff geben direct Blausäure unter Bildung von resp.

---

[1]) Pogg. Ann. **85**, 314; J. pr. Chem. **55**, 459. — [2]) Chem. News **31**, 231. — [3]) Pogg. Ann. **74**, 313. — [4]) Berzel. Jahresber. **25**, 294. — [5]) Arch. f. Pharm. **48**, 151; vergl. Thaulow in Berzel. Jahresber. **23**, 218, und J. pr. Chem. **31**, 220; ferner Liebig und Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. **38**, 129.

Chlorsilber und Schwefelsilber. Nach Glassford und Napier wird es beim Sieden mit einem Gemische aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser zersetzt, nämlich unter Freiwerden von Blausäure zu schwefelsaurem Silber gelöst, so dass es auf diese Weise von Chlorsilber getrennt werden kann.

Mit den Cyanüren anderer Metalle gibt das Cyansilber Doppelcyanüre, von denen die mit den Alkalimetallen leicht löslich und krystallisirbar sind. Durch die Chloride und Jodide der Alkalimetalle wird es, bei Siedhitze, in Chlorsilber und Jodsilber verwandelt, indem gleichzeitig Cyankalium entsteht. Ist die Flüssigkeit concentrirt, so gehen das Chlorsilber und Jodsilber in Lösung. Die Lösungen von Blutlaugensalz und unterschwefligsaurem Natrium nehmen es reichlich auf, indem lösliche und krystallisirbare Verbindungen sich bilden.

Cyansilberkalium. Eine Lösung von Cyankalium löst frisch gefälltes Cyansilber reichlich auf; die Lösung liefert beim Verdampfen und Umkrystallisiren des Products farblose Octaëder oder Octaëdersegmente der Verbindung $KCy, AgCy$ [Ittner, Rammelsberg[1]), Baup[2])]; Glassford und Napier, welche dies Salz ebenfalls darstellten und analysirten, fanden demselben kleine rhombische Prismen beigemengt, die $^1/_2$ Mol. Wasser enthielten. — Metallisches Silber löst sich bei Zutritt der Luft in einer Auflösung von Cyankalium, indem das Doppelcyanür und Aetzkali entstehen. — Auch Chlorsilber wird von Cyankaliumlösung aufgenommen und die Lösung gibt beim Verdampfen das Doppelcyanür, während Chlorkalium in der Mutterlauge bleibt.

Das Cyansilberkalium ist luftbeständig, riecht nicht nach Blausäure und reagirt neutral. Am Lichte wird es dunkel gefärbt. Von kaltem Wasser bedarf es 8 Thle., um gelöst zu werden, kochendes Wasser löst es weit reichlicher, auch Weingeist löst es. Aus der Lösung scheiden stärkere Säuren Cyansilber ab, indem sie das Cyankalium zersetzen.

Das Cyansilberkalium erleidet eine ausgezeichnete technische Benutzung, es dient nämlich zur galvanischen Versilberung. Zur Bereitung einer sehr zu empfehlenden Versilberungsflüssigkeit wird 1 Thl. des krystallisirten Salzes in 10 Thln. Wasser aufgelöst, die Lösung mit $^1/_8$ Cyankalium versetzt und so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht, um das Cyansäuresalz zu zersetzen (siehe unten: Versilbern).

Die Verbindungen des Cyansilbers mit Cyannatrium, Cyanammonium, Cyancalcium, Cyanbaryum, Cyanstrontium, sind sämmtlich löslich in Wasser. Fällt man aus der Lösung des Baryumsalzes durch Schwefelsäure den Baryt, so befindet sich in der Flüssigkeit eine Verbindung von Cyanwasserstoff und Cyansilber, eine Silbercyanwasserstoffsäure, welche beim Verdampfen mit gelber Farbe zurückbleibt (Meillet[3]).

Salpetersaures Silber-Cyansilber (Silbercyanonitrat). — Eine Verbindung von Cyansilber und salpetersaurem Silber wird durch Auflösen von Cyansilber in einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber erhalten. Sie scheidet sich beim Abkühlen der Flüssig-

---

[1]) Pogg. Ann. **38**, 376. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1858, 233. — [3]) J. Pharm. **3**, 446.

keit in weissen, glänzenden Nadeln aus, welche der Formel $AgNO_3 + 2 AgCy$ entsprechen. Beim Erhitzen schmilzt sie und verpufft dann ziemlich heftig. Wasser zersetzt sie (Wöhler).

Rhodansilber, $AgRn$ oder $AgSCN$. — Durch Wechselzersetzung aus Lösungen von salpetersaurem Silber und Rhodankalium oder Rhodanammonium als weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag zu erhalten. Der Niederschlag löst sich leicht in Rhodankalium- und Rhodanammonium-Lösung, und erstere Lösung gibt beim Verdampfen über Schwefelsäure farblose, orthorhombische Krystalle von Kalium-Silberrhodanid, $KAg(SCN)_2$, welche durch Wasser unter Abscheidung von krystallinischem Rhodansilber zersetzt werden. Sie schmelzen beim Erhitzen, und längere Zeit geschmolzen gibt die Masse beim Behandeln mit Wasser zuweilen Rhodansilber in langen Prismen (Hull). Gibt man zu der Lösung des Rhodansilbers in Rhodanammonium- oder Rhodankalium-Lösung Ammoniakflüssigkeit, so erfüllt sich die Flüssigkeit sehr bald mit perlmutterglänzenden Blättchen von Rhodansilber; nach Gössmann eine der schönsten Krystallisationserscheinungen. Eine Lösung von Ammoniumsilberrhodanid entsteht auch, wenn man Silberoxyd mit Rhodanammonium-Lösung digerirt.

Ferrocyansilber ist, durch Wechselzersetzung erhalten, ein weisses, an der Luft leicht zersetzliches Salz von der Zusammensetzung $Ag_4FeCy_6 + H_2O$, das durch Behandlung mit Ammoniak in die Verbindung $Ag_4FeCy_6, 2NH_3 + H_2O$ übergeht (Wyrouboff[1]).

Knallsaures Silber, $C_2Ag_2N_2O_2$ oder $CAg_2NO_2 . CN$. Brugnatelli's Knallsilber. — Zur Darstellung dieser äusserst leicht und heftig explodirenden Verbindung wird im Allgemeinen operirt wie zur Darstellung des Knallquecksilbers (siehe dieses). Man löst 1 Thl. Silber in 10 Thln. Salpetersäure von 1·36 bis 1·38 specifischem Gewichte bei gelinder Wärme, giesst die Auflösung in 20 Thle. Weingeist von 85 bis 90 Proc., erwärmt die Flüssigkeit gelinde, entfernt sie sogleich vom Feuer, wenn sie anfängt zu sieden, und lässt erkalten. Das Präparat schiesst in blendend weissen, sehr glänzenden, feinen Nadeln an (Liebig). — Leitet man salpetrige Säure in eine Auflösung von salpetersaurem Silber in Weingeist, so scheidet sich sogleich Knallsilber aus. — Uebergiesst man 6 g geschmolzenes, fein zerriebenes salpetersaures Silber in einem geräumigen Glase mit 30 g lauwarmem Alkohol und fügt man dann, nachdem man umgerührt hat, 30 g rauchende Salpetersäure hinzu, so erfolgt heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiss geworden, ist der Process beendet, das heisst, ist das Knallsilber gebildet. Man giesst dann sogleich kaltes Wasser auf das Pulver, um die Einwirkung aufhören zu machen. Das Knallsilber leitet sich von der nicht im freien Zustande existirenden Knallsäure ab, welche die Mononitroverbindung des Cyanmethyls oder Acetonitrits (CH_3CN) ist: $CH_2 . NO_2 . CN$. Die beiden Wasserstoffatome dieser Verbindung sind im Knallsilber durch 2 Atome Silber ersetzt.

Das Knallsilber ist in kaltem Wasser schwer löslich; es wird von 36 Thln. kochendem Wasser gelöst. Es explodirt durch Erhitzen, Reiben,

[1]) Ann. chim. phys. [5] 8, 444.

Stoss noch weit heftiger als das entsprechende Quecksilbersalz und ist deshalb äusserst gefährlich zu handhaben. Man darf es selbst nicht unter Wasser mit einem harten Körper berühren und sollte es nie trocken aufbewahren. Es wird zur Bereitung von Knallfidibus, Knallerbsen u. s. w. benutzt. Durch den elektrischen Funken, so wie durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure wird es ebenfalls zum Explodiren gebracht. Auch ein saures Salz, $C_2AgH.N_2O_2$, und Alkalidoppelsalze, $C_2KAgN_2O_2$ und $C_2NaAgN_2O_2$, sind bekannt. Letztere entstehen durch Kochen von Knallsilber mit wässerigem Chlorkalium oder Chlornatrium, ersteres wenn die Lösungen dieser Doppelsalze mit concentrirter Salpetersäure versetzt werden, als weisse Pulver.

Kieselfluorsilber, $Ag_2SiFl_6 + 4H_2O$. — Ein lösliches Salz, welches aus der syrupdicken Lösung in körnigen Krystallen anschiesst, die an der Luft feucht werden. Ammoniak, in geringer Menge angewandt, fällt aus der Lösung zuerst ein gelbes basisches Salz, in grösserer Menge kieselsaures Silber (Berzelius).

Chromsaures Silberoxydul wird als schwarzes Pulver bei Einwirkung von Wasserstoff auf das Oxydsalz bei gewöhnlicher Temperatur gebildet, enthält aber stets Metall. Bei oder etwas unter 50° wird es durch Wasserstoff vollständig zu Metall reducirt.

Chromsaures Silber. — Beim Vermischen einer Auflösung von dichromsaurem Kalium mit einer, am besten angesäuerten Lösung von salpetersaurem Silber scheidet sich dichromsaures Silber, $Ag_2Cr_2O_7$, als schön dunkelrothes, krystallinisches Pulver aus. Sind die Lösungen heiss und stark angesäuert, so bilden sich allmälig schön rothe, trikline Krystalle des Salzes. Wenn man zu einer Auflösung von 1½ Thln. dichromsaurem Kalium 1½ bis 2 Thle. Schwefelsäure gibt und in diese Flüssigkeit eine Silberplatte stellt, so überzieht sich dieselbe sogleich mit Krystallen von dichromsaurem Silber, indem das Silber auf Kosten des Sauerstoffs eines Theils der Chromsäure oxydirt wird.

Kaltes Wasser löst das dichromsaure Salz nur in geringer Menge. Durch kochendes Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich neutrales Salz, Ag_2CrO_4, als ein grünes, krystallinisches Pulver aus, das zerrieben aber roth erscheint. Die Lösung des sauren Salzes in Ammoniakflüssigkeit gibt beim Verdampfen dasselbe neutrale Salz in dunkelgrünen, metallglänzenden Rinden, und es fällt mit rother Farbe nieder, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silber mit neutralem chromsaurem Kalium zersetzt (Warrington[1]). Salpetersäure löst es, aus der Lösung krystallisirt saures Salz.

Aus einer warm bereiteten Lösung von chromsaurem Silber in Ammoniakflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ aus, welche isomorph ist mit der entsprechenden Schwefelsäureverbindung (Mitscherlich[2]). Das specifische Gewicht derselben ist nach Topsoë 2·717.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 27, 12; J. pr. Chem. 12, 338. — [2]) Pogg. Ann. 12, 141.

Molybdänsaures Silberoxydul. — Wird molybdänsaures Silberoxyd in mässig starker Ammoniakflüssigkeit gelöst und durch diese Lösung bei ungefähr 90° C. Wasserstoffgas in kleinen Blasen geleitet, so scheidet sich Oxydulsalz von der Formel $Ag_4Mo_2O_7$ als schweres, schwarzes Krystallpulver aus, das aus regulären Octaëdern besteht (Rautenberg[1]).

Molybdänsaures Silber. — Das neutrale Salz, Ag_2MoO_4, entsteht als gelber, flockiger Niederschlag auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu wässerigem, neutralem, molybdänsaurem Kalium. In farblosen, stark lichtbrechenden Reguläroctaëdern wird es nach Debray[2]) durch Verdampfen einer stark ammoniakalischen Lösung von Molybdänsäure und salpetersaurem Silber erhalten. Ein saures Salz, $Ag_4Mo_5O_{17}$, entsteht nach Svanberg und Struve durch Fällen von Natriumtrimolybdat mit salpetersaurem Silber als gelbweisser, flockiger Niederschlag. Durch Verdunsten einer Auflösung des neutralen Salzes in Ammoniakflüssigkeit erhält man die Verbindung $Ag_2MoO_4 + 4NH_3$ (Widmann[3]). — Phosphormolybdänsäure bringt in neutralen Silberlösungen einen Niederschlag hervor, der bald in mikroskopische Krystalle von der Zusammensetzung $7Ag_2O, P_2O_5, 20MoO_3, 24H_2O$ übergeht. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure erhält man das Salz $2Ag_2O, P_2O_5, 20MoO_3, 7H_2O$, von Alkalien $6Ag_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3, 14H_2O$.

Wolframsaures Silberoxydul wird wie das molybdänsaure Salz dargestellt und hat die entsprechende Zusammensetzung $Ag_4W_2O_7$.

Wolframsaures Silber. — Das neutrale Salz, Ag_2WO_4, entsteht als amorpher, weisser Niederschlag, entsprechend dem molybdänsauren Salze (Zettnow[4]). Ein diwolframsaures Salz, $Ag_2W_2O_7$, entsteht nach Anthon[5]) aus salpetersaurem Silber und zweifach wolframsaurem Alkali und bildet ein weisses, unlösliches Pulver. Beim Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in Ammoniakflüssigkeit erhält man das Salz $Ag_2WO_4, 4NH_3$ (Widmann).

Metawolframsaures Silber. — Die kochend heisse Lösung von metawolframsaurem Natrium wird mit salpetersaurem Silber versetzt, von etwa ausgeschiedenem wolframsaurem Silber abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt. Das Salz, $Ag_2W_4O_{13} + 3H_2O$, scheidet sich dann allmälig in dichten, wachsglänzenden Krusten aus, welche aus mikroskopischen Octaëdern zusammengesetzt sind (Scheibler[6]).

Vanadinsaures Silber, Ag_3VO_4, entsteht durch Fällen des Natriumsalzes mit völlig neutralem salpetersaurem Silber als tief orangerother Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich ist. Das ganz entsprechend aus dem pyrovanadinsauren Natrium dargestellte pyrovanadinsaure Silber, $Ag_4V_2O_7$, ist hellgelb (Roscoe[7]). Berzelius beschreibt noch ein einfach und zweifach vanadinsaures Silber (metavanadinsaures Salz?), wovon das erste, aus vanadinsaurem Ammonium und salpetersaurem Silber erhalten, weiss oder blassgelb, das andere morgenroth, vor dem Glühen schmelzend und beim Erkalten krystallisirend ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 119. — [2]) Compt. rend. **66**, 735. — [3]) Bull. soc. chim. [2] **20**, 64; Chem. Centralbl. 1873, 594. — [4]) Pogg. Ann. **130**, 30. — [5]) J. pr. Chem. **9**, 347. — [6]) J. pr. Chem. **83**, 318. — [7]) Proc. Roy. Soc. **18**, 316.

Tantalsaures Silber, $Ag_4Ta_6O_{19}$, wird aus tantalsaurem Natrium und salpetersaurem Silber erhalten und bildet einen weissen, nach dem Trocknen gelblichen Niederschlag, der bei 100° schwarz wird.

Silber und Schwefel, Selen, Tellur.

Schwefelsilber.

Formel: Ag_2S. — Moleculargewicht = 248. — In 100: Ag = 87·09, S = 12·91.

Schwefel und Silber lassen sich durch Schmelzen zu Sulfid verbinden; der etwa vorhandene Ueberschuss von Schwefel entweicht. Das Sulfid schmilzt in hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, bleigrauen, metallglänzenden Masse, welche hämmerbar und so weich ist, dass sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Das specifische Gewicht ist nach Karsten 6·8501. Mit Silber lässt es sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Im erwärmten Zustande leitet es die Elektricität wie ein Metall.

Das Schwefelsilber findet sich in der Natur als Argentit oder Silberglanz ziemlich verbreitet im Erzgebirge, Ungarn, Königsberg und verschiedenen Orten von Nord- und Südamerika. Es bildet bleigraue, reguläre Krystalle vom specifischen Gewichte 7·196 bis 7·365, oder unregelmässige, dichte Massen. Das Schwefelsilber kommt ausserdem in zwei rhombischen Formen, dem Acanthit und Daleminzit, vor. Ersterer ist dem Argentit sehr ähnlich und hat ein specifisches Gewicht von 7·16 bis 7·326, letzterer ist isomorph mit Kupferglanz (specifisches Gewicht 7·044 bis 7·049). Beide Sulfide finden sich zusammen in sehr wechselnden Verhältnissen in einigen Doppelsulfiden oder Sulfosalzen, z. B. im Polybasit und in den Fahlerzen (siehe unten).

Der schwarze Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff in den Lösungen der Silberoxydsalze hervorgebracht wird, ist ebenfalls Schwefelsilber. Glüht man Chlorsilber im Schwefelwasserstoffstrome, so erhält man Schwefelsilber in den Formen des Argentits (Durocher[1]).

Durch Rösten wird das Sulfid schwierig zerlegt; es bildet sich dabei schwefelsaures Silber, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist. Leicht zerlegt wird es durch Schmelzen mit Eisen oder Blei, welche ihnen den Schwefel entziehen und das Silber abscheiden.

Das Anlaufen der blanken Silberwaaren beruht auf der Bildung von Silbersulfid an der Oberfläche (siehe oben S. 981). Durch Eintauchen polirter Silberwaaren in Schwefelleberlösung gibt man denselben absichtlich eine dunkle Färbung (oxydirtes, galvanisirtes Silber; siehe später). Silbersalzlösungen und Schwefelleberlösungen werden als haarfärbendes Mittel benutzt (siehe salpetersaures Silber).

---

[1]) Compt. rend. **32**, 823.

Das Schwefelsilber ist in dem Niello enthalten, das man durch Schmelzen von 2 Thln. Silber, 1 Thl. Kupfer, ½ Thl. Blei mit Schwefel oder, nach Cellini, dadurch bereitet, dass man 1 Thl. Silber, 2 Thle. Kupfer, 3 Thle. Blei schmilzt und die geschmolzenen Metalle in einen Tiegel giesst, in welchem sich Schwefel befindet. Die niellirten Arbeiten sind Silberwaaren, welche schwarze Zeichnungen auf weissem Grunde zeigen. Man gravirt oder presst die Zeichnungen in das Silber, füllt die Vertiefungen mit dem Niello aus, schmilzt es auf, schleift und polirt (Tuladosen).

Das Niello ist seit den ältesten Zeiten bekannt und im Verlaufe der Zeit immer ärmer an Silber dargestellt worden, wie es die folgenden Angaben zeigen:

	Silber	Kupfer	Blei
Plinius	75	25	—
Theophylus Presbyter	66·7	22·2	11·1
Cellini, Blaise de Vinegére, Perez de Vargas	16·7	33·3	50
Georgi	7·7	38·5	53·8
Repertory of Patent Inventions, 1827	5·9	35·3	58·8

In Russland (Wologda, Hstjug) werden 1 Silber, 5 Kupfer, 7 Blei, 24 Schwefel, 4 Salmiak genommen. Man rührt den gepulverten Schwefel mit Wasser an und füttert mit der Masse den Tiegel aus. Die geschmolzenen Metalle werden eingegossen, dann erhitzt man bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels. Das Schmelzproduct, grob gepulvert, wird mit Salmiakwasser angerüht und eingerieben, dann schmilzt man unter der Muffel ein und polirt (Georgi[1]).

Selensilber.

Formel: Ag_2Se. — Moleculargewicht = 295. — In 100: Ag = 73·22, Se = 26·78.

Selensilber findet sich, etwas Selenblei enthaltend, natürlich und kann künstlich durch Zusammenschmelzen von Silber und Selen oder durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von salpetersaurem Silber erhalten werden. Auf letztere Weise dargestellt bildet es ein schwarzes, beim Trocknen grau werdendes Pulver, das bei Rothgluth ohne Verlust von Selen zur silberweissen Kugel schmilzt. In heisser Salpetersäure löst es sich, und beim Erkalten krystallisirt selenigsaures Silber. Metallisches Silber wird durch Dämpfe von Selen, von seleniger Säure oder von Selenwasserstoff geschwärzt.

Erhitzt man durch Selenwasserstoff gefälltes Selensilber mit überschüssigem Selen bei abgehaltener Luft, so entsteht nach Berzelius Zweifach-Selensilber als graue, geschmeidige, unter Rothglühhitze schmelzbare Masse, die an der Luft erhitzt in Einfach-Selensilber übergeht.

---

[1]) Dingl. pol. J. 114.

Tellursilber.

Formel: Ag_2Te.

Tellursilber findet sich natürlich als Hessit rhombisch krystallisirt, mit dem specifischen Gewichte 8·3 bis 8·6. Dreifach-Schwefeltellur verbindet sich mit Schwefelsilber zu der Verbindung $3\,Ag_2S, TeS_3$, die einen schwarzen, voluminösen Niederschlag bildet, der nach dem Trocknen unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt.

Silber und Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Kohlenstoff.

Wirft man Phosphor auf schmelzendes Silber, so entsteht eine Verbindung der beiden Elemente, und zwar wird beim Schmelzen mehr Phosphor aufgenommen, als beim Erstarren zurückgehalten wird. Auch durch Schmelzen von Silber mit Phosphorglas (saurem phosphorsaurem Calcium) und Kohle oder durch Schmelzen von phosphorsaurem Silber mit Kohle resultirt phosphorhaltiges Silber. Dasselbe ist körnig krystallinisch, weich, nicht dehnbar. Beim Erhitzen unter Luftzutritt entlässt es den Phosphor (Pelletier, Landgrebe[1]).

Wird Silberpulver vorsichtig in Phosphordampf erhitzt, so bildet sich ein schwärzlich graues Phosphorsilber, Ag_2P_3, von 4·63 specifischem Gewichte (Schrötter[2]). Erhitzt man Silber und Phosphor im zugeschmolzenen Glasrohre unter erhöhtem Druck, so entsteht nach O. Emmerling[3]) ein Phosphorsilber, AgP, als schwarze, sehr spröde Masse. Schmilzt man gleiche Theile pulveriges Silber und Arsen zusammen, so erhält man nach Gehlen eine zusammengesinterte, stahlgraue, spröde und feinkörnige Masse, die 16 Proc. Arsen enthält. Mit Antimon lässt sich Silber leicht zusammenschmelzen, indem eine silberweisse, spröde Masse entsteht. Natürlich findet sich Antimonsilber als feinkörniger Dyskrasit oder Stibiohexargentit, Ag_6Sb, oder als grobkörniger Dyskrasit oder Stibiotriargentit, Ag_3Sb. Letzterer lässt sich auch durch Erhitzen von Rothgültigerz im Wasserstoffstrome oder durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente im berechneten Verhältnisse darstellen (Christoffle). Auch mit Wismuth lässt sich Silber zusammenschmelzen. Es entsteht eine blätterige, spröde Legirung von der Farbe des Wismuths. Natürlich findet sich Wismuthsilber als Chilenit, $Ag_{12}Bi$.

Beim Schmelzen von Silber mit Kienruss entsteht nach Gay-Lussac[4]) die Verbindung Ag_4C, durch Erhitzen von cuminsaurem Silber die Verbindung Ag_2C als gelbes, mattes Pulver (Gerhardt und Cahours), durch Erhitzen von Cyansilber dieselbe Verbindung als matt-

---

[1]) Schweigg. J. 60, 128. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1849, 247. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 152. — [4]) Ann. chim. phys. 58, 223.

weisse Masse [Liebig und Redtenbacher[1])]. Auch ein Kohlenstoffsilber, Ag_2C_2, ist beschrieben worden und entsteht nach Berzelius[2]) beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von brenztraubensaurem Silber, nach Regnault[3]) beim Erhitzen von festem maleïnsaurem Silber als graues Pulver.

Hüttenmännische Gewinnung des Silbers.

Wie schon S. 973 gesagt wurde, findet sich das Silber auf der Erde theils gediegen, theils vererzt.

Das gediegene Silber kommt krystallisirt, drahtförmig, in Platten, eingesprengt u. s. w., auf Gängen im Urgebirge und in der Grauwacke des Uebergangsgebirges, in Sachsen, Norwegen, Mexico, Peru, Chile und noch mehreren anderen Ländern vor. In Peru wird es auch im Flötzgebirge, auf Lagern von Brauneisenstein angetroffen, in feinen Blättchen diesem eingemengt. Im Mansfeldischen, in bituminösem Mergelschiefer, angeflogen auf Kupferglanz. Es ist daher, wenigstens theilweise, aus einer Lösung niedergeschlagen worden, wie das Kupfer.

Zu den Silbererzen rechnet man diejenigen natürlichen Silberverbindungen, in denen Silber den wesentlicheren Bestandtheil ausmacht. Die für die Gewinnung des Metalls wichtigen sind das Schwefelsilber und die Verbindungen von Schwefelsilber mit anderen Schwefelmetallen. Die folgenden mögen aufgeführt werden:

Silberglanz (Glaserz), Ag_2S. — Die Krystalle desselben gehören, wie die des künstlich bereiteten Schwefelkupfers, Cu_2S, dem regulären Systeme an. Der Daleminzit ist ebenfalls Ag_2S zusammengesetzt und isomorph mit natürlichem Kupferglanze (S. 1014).

Silberkupferglanz, Cu_2S, Ag_2S. — Isomorph mit dem natürlichen Kupfersulfuret, dem Kupferglanze. Schwefelkupfer und Schwefelsilber sind daher isomorph und dimorph.

Rothgültigerz, dunkles (Pyrargyrit, Antimon-Silberblende), $3Ag_2S, Sb_2S_3$; lichtes (Proustit, Arsen-Silberblende), $3Ag_2S, As_2S_3$.

Sprödglaserz (Stephanit, Schwarzgültigerz), $5Ag_2S, Sb_2S_3$.

Polybasit, $9\begin{Bmatrix}Ag_2S\\Cu_2S\end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix}Sb_2S_3\\As_2S_3\end{Bmatrix}$.

Die Fahlerze, $4\begin{Bmatrix}FeS\\ZnS\end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix}Sb_2S_3\\As_2S_3\end{Bmatrix} + 2\left(4\begin{Bmatrix}Cu_2S\\Ag_2S\end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix}Sb_2S_3\\As_2S_3\end{Bmatrix}\right)$.

Von den übrigen Silbererzen ist etwa noch das Hornsilber, $AgCl$, bemerkenswerth.

Die Silbererze sind so gut wie immer von Kupfererzen und Bleierzen oder von beiden begleitet, und ebenso enthalten die Kupfererze häufig kleinere oder grössere Mengen von Silbererzen, so wie auch der Bleiglanz sehr gewöhnlich silberhaltig ist. Man hat daher zu unterscheiden, Erze, welche ausschliesslich oder doch vorzugsweise wegen ihres Silbergehalts verarbeitet werden, und Erze, bei denen die Gewinnung des Silbers mit der des Kupfers und Bleies verbunden ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **38**, 129. — [2]) Pogg. Ann. **36**, 28. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 153.

Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanze wird bei Blei ausführlich besprochen werden. Es fällt bei der Verhüttung eines solchen Bleiglanzes silberhaltiges Werkblei, aus welchem man das Silber durch die Operation des Abtreibens erhält. Bei dem Abtreiben können sehr reiche Silbererze, z. B. Rothgültigerz, Glaserz, und auch Stücke von gediegenem Silber zugesetzt werden, indem der Schwefel und das Antimon der ersteren theils in den Abstrich gehen, theils im oxydirten Zustande sich verflüchtigen. Das Anreichern des armen silberhaltigen Bleies nach dem Verfahren von Pattinson wird ebenfalls bei Blei besprochen werden; es wird häufig befolgt. Noch mag der interessanten Erfahrung Parkes' Erwähnung geschehen, dass wenn man Zink und silberhaltiges Blei im geschmolzenen Zustande zusammenrührt, das Zink letzterem das Silber entzieht. Erhält man die Masse einige Zeit geschmolzen, so kommt das silberhaltige Zink oben auf. Es findet sogar die Entsilberung statt, wenn man das geschmolzene silberhaltige Blei in Tropfenform durch schmelzendes Zink hindurch fallen lässt. Das Zink wird wiederholt zum Entsilbern benutzt, bis es reich genug ist, dann wird es von dem Silber abdestillirt. Das zurückbleibende Silber enthält noch Blei genug, um abgetrieben zu werden. Das Blei nimmt bei dem Processe nur wenig Zink auf[1]).

Aus den silberhaltigen Kupfererzen kann man das Silber, wie bei Kupfer angegeben worden ist, dadurch gewinnen, dass man das fallende silberhaltige Schwarzkupfer mit Blei zusammenschmilzt und das silberhaltige Blei dann absaigert. In neuerer Zeit ist indess dies Verfahren mehr und mehr durch ein anderes verdrängt worden, von welchem unten die Rede sein wird.

Wenn die Silbererze nur wenig Blei und wenig Kupfer enthalten, so können dieselben dem Amalgamationsprocesse unterworfen werden. Im Wesentlichen besteht dieser Process darin, dass man aus den Erzen, nach den erforderlichen Vorbereitungen, das Silber im metallischen Zustande durch Quecksilber auszieht. Man unterscheidet den Freiberger und den amerikanischen Amalgamationsprocess. Bei dem ersteren findet ein grösserer Aufwand an Brennmaterial statt, aber der Verlust an Quecksilber ist bei demselben sehr gering; bei dem letzteren wird sehr wenig Brennmaterial verbraucht, aber der Verlust an Quecksilber ist beträchtlich. Der Freiberger Process wird in Freiberg jetzt nicht mehr angewandt.

Die Erze, welche man in Freiberg verarbeitete, enthielten: Schwefelsilber, Schwefelantimon, Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelwismuth und die begleitende Bergart. Erze, welche mehr als 5 Proc. Blei und 1 Proc. Kupfer enthielten, wurden von der Amalgamation ausgeschlossen, weil sich diese Metalle, wie das Silber, in dem Quecksilber auflösen, was die Trennung des Amalgams im hohen Grade erschwert, und weil das Kupfer verloren geht. Solche Erze wurden verschmolzen, um silberhaltiges Blei und silberhaltiges Schwarzkupfer zu gewinnen.

Die für den Amalgamationsprocess tauglichen Erze, deren Silbergehalt von 2 bis 50 Loth im Centner variirte, mischte man in einem solchen

---

[1]) Dingl. pol. J. **119**, 466; **127**, 40 und 121; **134**, 41.

Verhältnisse, dass sie den Durchschnittsgehalt, nämlich den Gehalt von 6 bis 7 Loth, zeigten. Hierauf röstete man sie, im gepulverten Zustande unter Zusatz von ungefähr 10 Proc. Kochsalz, in einem Flammenofen, bei nach und nach gesteigerter Hitze. Es entwichen anfangs Wasser, Arsen und Antimon theilweise im oxydirten Zustande, dann schweflige Säure und noch später Salzsäure und Dämpfe von Eisenchlorid.

Die chemischen Veränderungen, welche durch das Rösten bewirkt wurden, sind die folgenden. Aus dem Schwefelkupfer und Schwefeleisen entstanden schwefelsaures Kupfer und schwefelsaures Eisenoxyd, diese oxydirten das Schwefelsilber zu schwefelsaurem Silber, indem sie selbst zu Oxydulsalzen wurden, und das vorhandene Kochsalz zerlegte sich mit dem schwefelsauren Silber zu Chlorsilber und schwefelsaurem Natrium. Die Salzsäure wurde durch Einwirkung der wasserhaltigen Flamme auf das Kochsalz und auf das, auf gleiche Weise wie das Chlorsilber entstandene Eisenchlorid gebildet. Da das schwefelsaure Eisenoxyd in hoher Temperatur wasserfreie Schwefelsäure ausgibt, welche aus dem Kochsalze Chlor frei macht, indem sie, unter Reduction zu schwefliger Säure, das Natrium desselben oxydirt, so kann sich auch durch Einwirkung des Chlors auf das Silber und Schwefelsilber Chlorsilber bilden. Der Hauptzweck der Röstung des Erzes, unter Zusatz von Kochsalz, ist die Verwandlung des Silbers in Chlorsilber.

Nach beendeter Gutröstung wurden die gröberen Antheile des gerösteten Erzes durch Siebe entfernt und unter Zusatz von etwas Kochsalz nochmals geröstet, der feinere Antheil aber wurde zwischen Mühlsteinen zu einem feinen Pulver gemahlen. Dieses Pulver schüttete man nun, nebst einer gewissen Menge Wasser, in Fässer, welche durch eine bewegende Kraft um ihre Axe gedreht werden konnten, setzte hierauf metallisches Eisen in Stücken hinzu und liess die Fässer langsam zwei Stunden lang umgehen. Das Chlorsilber, Chlorkupfer und mehrere andere Chloride wurden durch das Eisen zerlegt, es entsanden Eisenchlorür, das Silber, sowie die Metalle der übrigen entchlorten Chloride, z. B. Kupfer, Antimon, schieden sich in höchst feiner Zertheilung aus. Das vorhandene Eisenchlorid wurde gleichzeitig durch das Eisen in Eisenchlorür verwandelt.

Sobald diese Zersetzungen erfolgt waren, gab man Quecksilber in die Fässer und liess dieselben dann anhaltend, 15 bis 16 Stunden lang, rascher umgehen. Hierbei wurden das Silber, Kupfer u. s. w. von dem Quecksilber aufgelöst; es bildete sich ein dünnflüssiges Amalgam.

Wenn man das Quecksilber vor der vollständigen Umwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlorür (durch das metallische Eisen) zusetzte, so würde, durch Einwirkung des Eisenchlorids auf das Quecksilber, Quecksilberchlorür (Calomel) entstehen, was einen bedeutenden Verlust an Quecksilber zur Folge hätte, da aus dem Calomel das Quecksilber durch das Eisen nicht abgeschieden wird.

Um das Amalgam von dem übrigen Inhalte der Fässer zu trennen, füllte man dieselben mit Wasser und liess sie hierauf nochmals, aber sehr langsam, sich um ihre Axe drehen. Die zerstreuten Partikelchen des Amalgams vereinigten sich zu einer grösseren Masse, welche man durch eine, im grossen Spunde der Fässer angebrachte Oeffnung ausfliessen liess.

Das erhaltene flüssige Amalgam gab man auf Spitzbeutel von Zwillich, von denen Quecksilber mit einem geringen Silbergehalte ablief,

während ein mässig hartes Amalgam darin zurückblieb, das ungefähr 1 Thl. Silber auf 5 Thle. Quecksilber enthielt. Aus dem Amalgam schied man früher das Quecksilber durch eine Art von Destillation *per descensum*, später durch Destillation aus horizontalen gusseisernen Röhren, an denen vorn ein absteigendes, durch Wasser abgesperrtes Rohr befestigt war.

Das zurückbleibende Silber enthielt natürlich alle die Metalle, welche neben ihm von dem Quecksilber aufgelöst worden waren; es enthielt in 16 Loth, in einer Mark, 10 bis höchstens $13^1/_2$ Loth reines Silber, es war, wie man sagt, 10 bis $13^1/_2$ löthig. Ein $12^1/_2$ löthiges Silber, durch Destillation des Amalgams erhalten, bestand aus: 80·1000 Silber, 19·6705 Kupfer, 0·2139 Antimon, 0·0156 Gold. Von der weiteren Reinigung dieses Silbers wird unten die Rede sein.

Wenn sich in den Fässern auch Blei im metallischen Zustande befand, so wurde dies von dem Quecksilber ebenfalls aufgelöst; aber das bleihaltige Amalgam war nicht sehr flüssig, vereinigte sich deshalb nicht leicht mit dem übrigen Amalgame, sondern blieb an den Wänden der Fässer und in der Masse zerstreut zurück. Durch Auswaschen des Inhalts der Fässer in Bottichen, nach dem Ablassen des Silberamalgams, gewann man dies bleihaltige Amalgam, welches bei der Destillation eine Legirung von Blei, Kupfer und Silber zurückliess, die nur 10 bis 30 Proc. Silber enthielt.

Die Flüssigkeit aus den Waschbottichen enthielt Glaubersalz, Kochsalz, Eisen- und Mangansalze. Man liess sie sich klären und dampfte sie ein, wonach unreines Glaubersalz (Quicksalz) in Krystallen anschoss. Zu der Mutterlauge setzte man gebrannten und gelöschten Kalk, zapfte die klare Flüssigkeit von dem entstandenen Schlamme ab und trocknete letzteren. Die trockne Masse, welche neben Gyps: Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat, Kochsalz, kohlensaures Calcium, Thon und Sand enthielt, wurde als Düngesalz an Landwirthe verkauft.

In Amerika (Chili, Peru, Mexiko) werden die zu amalgamirenden Erze trocken gepocht und hierauf mit Wasser, auf eigenthümlichen Mahlvorrichtungen (*Arrastres*) sehr fein gemahlen. Der so viel als nöthig abgetrocknete Brei wird auf einen gepflasterten Hof (*Patio*) gebracht und auf diesem, nach Zusatz von Kochsalz, durch Menschen oder Pferde getreten. Nachdem die Masse einige Tage ruhig gelegen, setzt man das Magistral, das ist gerösteter Kupferkies oder kupferhaltiger Schwefelkies, hinzu, in denen schwefelsaures Kupfer als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist, und vermischt dasselbe ebenfalls innig durch Treten mit der Masse. Wenn dies geschehen ist, incorporirt man der Masse, durch Treten, von der ganzen erforderlichen Menge des Quecksilbers ein Drittheil, nach 10 bis 20 Tagen das zweite Drittheil und endlich, nach ungefähr 8 Tagen, das letzte Drittheil. Durch Abschlämmen befreit man dann das entstandene Amalgam von den übrigen, specifisch leichteren Theilen der Masse, und unterwirft es dann der Destillation. Die ganze Operation nimmt 2 bis 3 Monate in Anspruch.

Boussingault gibt folgende Erklärung des bei dem amerikanischen Amalgamationsverfahren stattfindenden chemischen Processes. Durch Zusatz des Magistrals zu dem schon mit Kochsalzlösung gemengten Erze entstehen schwefelsaures Natrium und Kupferchlorid. Letzteres hat aber nur eine vorübergehende Existenz, es verwandelt sich durch Einwirkung auf

das Silber und Schwefelsilber sogleich in Kupferchlorür und in Schwefelkupfer mit Ueberschuss an Schwefel, während Chlorsilber gebildet wird:



$$2\,CuCl_2 + Ag_2S = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl + S.$$

Das Kupferchlorür, für sich unlöslich in Wasser, wird von dem Kochsalz gelöst, und diese Lösung vollendet die Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber, indem das Kupferchlorür in derselben mit dem Schwefelsilber Schwefelkupfer und Chlorsilber gibt:



$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl.$$

Das entstandene Chlorsilber löst sich in der überschüssigen Kochsalzlösung und wird in dieser Lösung durch das Quecksilber zersetzt; es wird Silberamalgam abgeschieden und Quecksilberchlorür gebildet, dessen Gehalt an Quecksilber verloren geht. Aus 1 Thl. Silber verliert man deshalb bei dem amerikanischen Amalgamationsverfahren 1·3 Thle. Quecksilber, das ist ungefähr zehnmal so viel, als bei dem Freiberger Amalgamationsprocesse[1]).

In Nordamerika, namentlich im Washoe-District, welcher seit 1860 sehr ausgebeutet wird, wendet man zur Verarbeitung der reicheren Erze den oben beschriebenen Freiberger Process an, während man die ärmeren nach einer der südamerikanischen ähnlichen Methode durch Amalgamation behandelt. Die Erze, welche hauptsächlich metallisches Silber enthalten, werden, nachdem sie gepulvert sind, mit heissem Wasser in eisernen Pfannen mit Quecksilber durch Läufer zusammengerieben, und zwar, zur Beschleunigung und Vervollkommnung des Processes, entweder unter Zuleitung von Dampf unter Zusatz von Reagentien, wie Kupfervitriol, Kupferchlorid, Kupferchlorür, Eisenvitriol, Eisenchlorid, Alaun, Cyankalium, Kochsalz, Schwefelsäure, oder ohne solche, in welchem Falle das vorhandene Schwefelsilber durch das Eisen der Pfannen zersetzt wird. Mitunter setzt man dem Quecksilber auch 1 bis 2 Proc. Natrium zu, wodurch Schwefelnatrium entsteht und das Zusammenlaufen des Quecksilbers befördert wird.

Der Amalgamationsprocess ist mit Vortheil auch zur Gewinnung des Silbers aus den beim Kupferhüttenprocesse fallenden Producten, dem Kupfersteine und dem Schwarzkupfer, angewandt worden, und hat an mehreren Orten den älteren Saigerprocess verdrängt. In neuerer Zeit ist indess an die Stelle des Amalgamationsprocesses für diesen Zweck ein anderer Process getreten, der sogenannte Extractionsprocess. Dieser Process, welchen wir Augustin verdanken, der ihn zuerst zur Entsilberung der bei dem Mansfelder Kupferprocesse fallenden Steine benutzte, gründet sich auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in heisser Kochsalzlösung und die Abscheidung des Silbers aus dieser Lösung durch Kupfer.

Der gepochte und gemahlene Stein wird zuerst, bei nach und nach gesteigerter Hitze, mit grosser Vorsicht, erst für sich, dann unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Bei dem Rösten für sich (Vorrösten und Todtrösten) verwandeln sich die Schwefelmetalle des Steines zum grössten Theil in Metalloxyde und schwefelsaure Metalloxyde unter Entwickelung von schwefliger Säure, wobei zu bemerken, dass das Schwefelsilber, welches, für sich allein geröstet, zu Silber reducirt wird, bei Gegenwart von

[1]) Vergl. Karsten in Dingl. pol. J. **126**, 355.

Schwefeleisen und Schwefelkupfer schwefelsaures Silber gibt, indem namentlich das entstehende schwefelsaure Kupfer diese Umwandlung, auf Kosten des Sauerstoffs seiner Schwefelsäure, unter Entwickelung von schwefliger Säure, veranlasst. Bei dem Rösten nach Zusatz von Kochsalz (Gutrösten oder Gahrrösten) treten Chlor und Chlorwasserstoffsäure auf, welche durch Einwirkung der aus dem schwefelsauren Eisenoxyde und Kupferoxyde im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande ausgetriebenen Schwefelsäure auf das Kochsalz entstehen, und verwandeln das schwefelsaure Silber, so wie das etwa regulinisch vorhandene Silber in Chlorsilber. Natürlich bilden sich zugleich auch andere Chlormetalle; diese wirken ebenfalls chlorirend, die flüchtigeren davon gehen weg.

Das Röstproduct wird nun in Filtrirbottichen mit heisser Kochsalzlösung ausgelaugt, und die so resultirende chlorsilberhaltige Lauge durch Filtrirfässer gegeben, auf deren Siebboden sich eine Lage fein zertheiltes, nämlich aus Kupferlösung durch Eisen gefälltes metallisches Kupfer befindet, durch welches das Silber metallisch gefällt wird. Von Zeit zu Zeit entfernt man die auf dem Kupfer liegende schwammige Silberschicht, wäscht das Silber aus etc. Aus der entstehenden Kupfersalzlösung wird das Kupfer durch Eisen gefällt. Dies Extractionsverfahren kann ausser für Kupferstein auch auf andere Hüttenproducte angewandt werden, und es lassen sich natürlich auch die Silbererze nach demselben verarbeiten, aber für die letzteren bietet es nicht bedeutende Vortheile vor der Amalgamation dar. An Vorschlägen zur Vervollkommnung des Verfahrens, namentlich für den einen oder anderen speciellen Fall, hat es nicht gefehlt. Unter Umständen hat sich ein Zusatz von Eisenvitriol beim Rösten sehr nützlich erwiesen (Morian), wie die gleichzeitige Anwendung von Wasserdampf beim Rösten mit Kochsalz. Anstatt der Kochsalzlösung ist eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zum Ausziehen des Chlorsilbers versucht worden; sie ist aber, nach Brunner, nicht zu empfehlen [1]).

Ein anderes in neuerer Zeit meistens angewandtes Extractionsverfahren ist von Ziervogel empfohlen worden, setzt aber die Abwesenheit von Arsen und Antimon voraus. Nach diesem ist nämlich das Rösten unter Zusatz von Kochsalz, das heisst die Verwandlung des schwefelsauren Silbers in Chlorsilber überflüssig; man kann den für sich gerösteten Stein ohne Weiteres mit Wasser auslaugen und so eine Lösung von schwefelsaurem Silber erhalten, aus der sich das Silber durch Kupfer fällen lässt. Im Mansfeldischen werden Kupfersteine mit 65 bis 72 Proc. Kupfer in Kugelmühlen zerkleinert, gesiebt und in dreiherdigen Flammöfen bei Gasfeuerung geröstet. Das auf 60 bis 70^0 abgekühlte Röstgut wird mit Wasser von 70 bis 80^0, dann mit eben so heisser, mit etwas Schwefelsäure versetzter kupferhaltiger Lauge, aus der das Silber bereits ausgefällt ist, extrahirt. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wird das Silber durch Kupfer, dann das Kupfer durch Eisen gefällt. Das gefällte Silber (Cementsilber) wird mit hölzernen Keulen in hölzernen Schalen zerrieben, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, darauf zur Entfernung eines

---

[1]) Die Literatur über den Gegenstand ist sehr voluminös. Vergl. die Zeitschriften für Hüttenkunde; auch Dingler's Journ. Ferner: Kerl, Handbuch der Hüttenkunde; auch das interessante Schriftchen: Die Augustin'sche Silberextraction von August Grützner, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn 1851.

rückständigen Kupfergehaltes mit Silberlauge behandelt und dann anhaltend mit warmem Wasser ausgewaschen, um Gyps zu entfernen. Zuletzt wird es gepresst, getrocknet und geschmolzen.

Ueber die Gewinnung des Silbers aus dem silberhaltigen Kupfer, z. B. auf der Okerhütte, siehe bei Kupfer S. 870 und 920. Die Gewinnung des Silbers aus den Joachimsthaler Erzen, nach Patera, wird bei Nickel in der folgenden Abtheilung beschrieben werden.

Wie wir S. 925 gesehen haben, werden die Rückstände der Pyrite, deren Schwefel für die Schwefelsäurefabrikation gedient hat, jetzt gewöhnlich noch zur Extraction des in ihnen enthaltenen Kupfers verarbeitet. Es enthalten aber besonders die ersten Auszüge der mit Kochsalz gerösteten Erze auch Silber in bemerkenswerther Quantität, welches man neuerdings nach einem von C. Claudet patentirten Verfahren auszieht. Dieses beruht auf der Thatsache, dass die Lösung des Silbernatriumchlorids durch lösliche Jodide ausgefällt wird. Die drei ersten Auszüge der gerösteten Pyrite lässt man während 12 Stunden klar absetzen und prüft sie dann auf ihren Silbergehalt, indem man zu einem bestimmten Volum etwas Jodkalium und eine reichliche Menge wässeriges essigsaures Blei hinzufügt. Der Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Chlor- und Jodblei besteht, wird gesammelt, nach dem Trocknen mit Kalk und Holzkohle reducirt, und der gebildete Bleiregulus in der gewöhnlichen Weise abgetrieben. Darauf setzt man zu dem Gesammtvolum der silberhaltigen Flüssigkeit ein wenig mehr als die berechnete Menge Jodzinklösung, indem man jedes grössere Uebermaass des Jodides aufs Sorgfältigste vermeidet, da sonst auch Blei oder Kupfer mit niederfallen. Das abgeschiedene Jodsilber lässt man sich während 48 Stunden klar absetzen und behandelt dann die entsilberte Lösung zur Abscheidung des Kupfers in gewöhnlicher Weise mit Eisenabfällen. Das Jodsilber wird, nachdem sich durch die Arbeit von einem Monat eine grössere Menge angesammelt, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und endlich im feuchten Zustande durch Zinkplatten reducirt. Das Jod des ursprünglich angewandten Zinkjodids wird wieder in dieses zurückverwandelt und kann in unbeschränkter Weise immer aufs Neue benutzt werden. Von der Lancaster Metal Extracting Company, Widnes, wurden auf diese Weise im Jahre 1871 für 3700 Pf. St. Silber extrahirt [1]).

Da das Silber sowohl zu den Münzen als auch zu den Silbergeschirren, um denselben eine grössere Härte zu ertheilen, mit Kupfer legirt wird, so liefern die Hüttenwerke vollkommen kupferfreies Silber nicht ab. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Silber enthält aber ausser Kupfer meist noch geringe Mengen einiger anderer Metalle, wie Blei, Wismuth, Antimon, von diesen muss das Silber gereinigt werden. Es geschieht dies durch die Operation des Feinbrennens oder Raffinirens.

Die Operation wird auf verschiedene Weise ausgeführt. Man schmilzt entweder das rohe Silber in grossen Tiegeln aus Graphit oder Gusseisen ein, schöpft die obenauf kommenden Unreinigkeiten (Oxyde der unedeln Metalle) mit einem durchlöcherten Löffel ab, streut Kohlenpulver auf die Oberfläche, rührt tüchtig um, schöpft wieder ab und wiederholt diese

---

[1]) W. Odling in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w. **1**, 946.

Procedur, bis eine genommene Probe den gehörigen Grad der Reinheit zeigt, z. B. mit Salpetersäure eine klare Lösung gibt. Dann giesst man das Silber in dünne, mit Pech ausgestrichene, halbkugelige Formen und reinigt es nach dem Erkalten durch Abbürsten mit Metallbürsten.

Oder man schmilzt das Rohsilber auf einer Capelle (einem Herde, Test), welche aus einer mit Mergel ausgeschlagenen gusseisernen Schale besteht, vor dem Gebläse ein, wiederholt also gleichsam die Operation des Abtreibens. Ist das Silber zu kupferhaltig, oder soll es von Kupfer möglichst befreit werden, so setzt man Blei zu, um durch das schmelzende Bleioxyd das Kupferoxyd aufzulösen und in den Test zu führen. Die Menge des Bleies ist natürlich nach der Menge des Kupfers verschieden, sie beträgt bei 12löthigem Silber (25 Proc. Kupfer) 12 Thle. Blei auf 1 Thl. Silber. Man erhält so Feinsilber von 15 Loth 15 Grän Feingehalt (16 Loth = 1 Mark; 18 Grän = 1 Loth), also von fast 99 Proc. Feingehalt.

Die Menge des producirten Silbers in den verschiedenen Ländern betrug nach A. Soetbeer[1]) während der fünfjährigen Periode 1871 bis 1875 innerhalb eines Jahres:

Länder	nach Gewicht in kg	nach Werth in Tausend Mk.
Deutschland	143 080	25 754
Oesterreich-Ungarn	38 550	6 939
Verschiedene europäische Länder	215 000	38 700
Russland	11 495	2 069
Mexico	601 800	108 324
Peru	70 000	12 600
Bolivien	222 500	40 050
Chile	82 200	14 796
Vereinigte Staaten	564 800	101 664
Kleinere Staaten	20 000	3 600
Summa	1 969 425	354 496

Zur Bestimmung und Scheidung des Silbers.

Die Eigenschaft des Silbers, aus den Lösungen fast aller seiner Salze durch Salzsäure oder Chloride als Chlorsilber vollständig gefällt zu werden, macht im Allgemeinen die Bestimmung und Scheidung dieses Metalls zu einer sehr leichten Operation. Man bringt deshalb in der Regel das Silber nicht zu den übrigen aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen, sondern man bewerkstelligt die Scheidung durch Salzsäure, vor der Behandlung der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas.

Die Fällung des Silbers durch Salzsäure geschieht am besten aus der erwärmten, mit Salpetersäure versetzten Lösung. Ein bedeutender Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da in dieser das Chlorsilber nicht völlig unlöslich ist. Nach der Fällung wird tüchtig durchgerührt, damit die die Flüssigkeit trübenden Theilchen von dem Niederschlage niedergerissen werden, und wenn die überstehende Flüssigkeit völlig klar geworden, filtrirt

[1]) Petermann's geogr. Mittheilungen, Ergänzungsbd. **13**, 1.

man diese durch ein kleines Filter, spült mit Hülfe von heissem Wasser, dem noch etwas Salpetersäure zugesetzt ist, das Chlorsilber völlig darauf und wäscht dann zuerst mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem Wasser völlig aus. Das getrocknete Chlorsilber bringt man dann so vollständig wie möglich in ein Uhrglas oder auf ein Stück schwarzes Glanzpapier, verbrennt das Filter in einem nicht zu grossen, gewogenen Porcellantiegel, behandelt die Asche, welche stets etwas reducirtes metallisches Silber enthält, mit einem Tropfen Salpetersäure in der Wärme, fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu und verdampft die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne. Dann bringt man das Chlorsilber mit Hülfe einer Feder in den Porcellantiegel, erhitzt bis eben zum Schmelzen, lässt erkalten und wägt. Um später das Chlorsilber aus dem Tiegel herauszubekommen, legt man ein Stückchen Zink auf das Chlorsilber und übergiesst mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Das reducirte Silber lässt sich dann leicht aus dem Tiegel herausnehmen.

Befindet sich neben dem Silber Blei in der Lösung, so kann doch die Fällung des Silbers durch Salzsäure ausgeführt werden, wenn man nur die Lösung hinreichend stark verdünnt. Der Niederschlag ist anhaltend mit heissem Wasser auszuwaschen. Anstatt der Salzsäure kann auch eine Lösung von Chlorblei zur Fällung angewandt werden. Im Allgemeinen wird es aber am gerathensten sein, das Blei vor der Fällung des Silbers durch Schwefelsäure zu entfernen.

Ist neben dem Silber Quecksilberoxydul vorhanden, so wird dies durch Erhitzen der Lösung mit Salpetersäure, eventuell Eindampfen derselben unter Zusatz von Salpetersäure in Quecksilberoxyd verwandelt. Ein reichlicher Zusatz von essigsaurem Natrium hebt übrigens die nachtheilige Wirkung des Quecksilbers auf.

Statt als Chlorsilber kann man das Silber auch als Schwefelsilber abscheiden und wägen. Das Silber fällt aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, oder aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig aus, aber es setzt sich nur bei Gegenwart einer freien Säure oder eines Salzes rasch ab. Das Schwefelsilber kann, wenn man sicher ist, dass kein Schwefel mit niedergefallen, auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann gewogen werden. Mit niedergefallenen Schwefel kann man durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff oder besser durch Auskochen mit wässerigem schwefligsaurem Natrium (Löwe) beseitigen. Auch kann man das Schwefelsilber durch Glühen im Wasserstoffstrome im Rose'schen Tiegel (S. 821) in metallisches Silber, oder durch Zersetzung mit reiner Salpetersäure, Filtriren vom abgeschiedenen Schwefel und Ausfällen mit Salzsäure in Chlorsilber überführen.

Viele Silberverbindungen hinterlassen beim Glühen Silber, so z. B. viele Silbersalze, dies ist dann natürlich der einfachste Weg zur Bestimmung des Silbers in demselben. Man hat zu beachten, dass organische Verbindungen das Silber oft kohlenstoffhaltig geben (S. 1016 u. f.). Auch aus Lösungen von Silbersalzen lässt sich das Silber durch Zink oder zweckmässiger durch das leichter rein zu erhaltende Cadmium im metallischen Zustande fällen und als solches wägen.

Das Silber kann auch mit grosser Genauigkeit volumetrisch bestimmt werden, das Verfahren ist das umgekehrte Verfahren der Chlorbestimmung.

Als Maassflüssigkeit dient eine Kochsalzlösung, welche $^1/_{10}$ Aeq. (5·846 g) reines Kochsalz im Liter enthält (Zehntel-Kochsalzlösung). Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung fällt 0·0108 g Silber als Chlorsilber. Kann man von der silberhaltigen Substanz 1·08 g für den Versuch abwägen, so zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Maassflüssigkeit 1 Proc. Silber in der Substanz an. Die Fällung der zu prüfenden Lösung wird in einer Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel ausgeführt, welche man jedesmal, nachdem man von der Kochsalzlösung aus der Bürette hat einfliessen lassen, tüchtig schüttelt, damit sich das Chlorsilber zu grösseren Flocken vereinige, rasch zu Boden sinke und die Flüssigkeit sich vollständig kläre. Die leiseste Trübung, welche die Kochsalzlösung dann noch hervorbringt, ist sicher zu erkennen. So lange noch Silbersalz in der Flüssigkeit in nicht zu kleiner Menge vorhanden ist, erfolgt die Klärung beim Schütteln vollkommen und rasch, je geringer die Menge des Silbersalzes wird, desto schwieriger erfolgt die Klärung; kommt man endlich über den Punkt der vollkommenen Fällung, ist also Kochsalz im Ueberschusse, wenn auch in höchst geringer Menge vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit länger opalisirend.

Die volumetrische Bestimmung des Silbers ist in der jetzt allgemein gebräuchlichen Silberprobe auf nassem Wege zur höchsten Vollkommenheit gebracht. Es kann daher auf diese, namentlich auch in Bezug auf die störenden Einwirkungen einiger Metalle bei der volumetrischen Bestimmung des Silbers verwiesen werden.

Sehr genau und bequem ist auch die von Volhard[1]) angegebene maassanalytische Bestimmung des Silbers, welche auf dem Verhalten der löslichen Rhodanverbindungen zu Silber- und Eisenoxydsalzlösungen beruht. Die löslichen Rhodanüre erzeugen in sauren Silberlösungen einen weissen, käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der ebenso unlöslich ist wie Chlorsilber. Bei Gegenwart eines Eisenoxydsalzes wird alles zugesetzte Rhodansalz zunächst dazu verwandt, Rhodansilber zu bilden, und erst wenn alles Silber ausgefällt ist, entsteht das durch seine intensiv rothe Farbe ausgezeichnete Rhodaneisen. Zur Darstellung der Titerflüssigkeit wendet man eine Lösung von Rhodanammonium oder Rhodankalium an, die auf eine Silberlösung, die im Liter 10 g reines Silber enthält, eingestellt wird. Als Eisenoxydsalz benutzt man das Sulfat, das man durch Eindampfen reinen chlorfreien Eisenvitriols mit Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure darstellt, und verdünnt die Lösung desselben, so dass 1 l etwa 50 g Eisenoxyd enthält. Um nun den Silbergehalt einer Lösung zu bestimmen, löst man 1 g der Silberlegirung in Salpetersäure, erhitzt auf dem Sandbade bis zum völligen Entweichen aller salpetrigen Säure, setzt etwa 5 ccm der Eisenoxydsalzlösung zu, verdünnt mit etwa 200 ccm Wasser und lässt unter fortwährendem Umrühren und Umschütteln aus einer Bürette die Rhodansalzlösung so lange zufliessen, bis die röthliche Farbe bleibend und deutlich eingetreten ist. In gleicher Weise wird die Titerstellung ausgeführt. Der Kupfergehalt der Legirung ist bis zu einer gewissen Grenze ohne Einfluss auf das Resultat dieser Bestimmungsmethode. Bei einem Silbergehalte von 20 Proc. und darunter wird dagegen die Grenze der Reaction undeutlich, sei es, dass die blaue Farbe der Kupferlösung die

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 9, 217; vergl. auch Ann. Chem. **190**, 1.

rothe Farbe verdeckt, oder dass das Kupfersalz auf die Rhodanverbindung einwirkt. Um daher bei sehr armen Legirungen das Silber zu titriren, muss man entweder eine bestimmte Menge reines Silber zusetzen, oder das Silber mit überschüssiger Rhodansalzlösung ausfällen und den Niederschlag, der sich leicht zusammenballt uud rasch zu Boden setzt, und daher leicht von der überstehenden kupferhaltigen Flüssigkeit getrennt werden kann, in concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure lösen und nochmals mit Rhodanlösung titriren. Diese Methode ist ebenso genau wie die Gay-Lussac'sche und wird daher auch in der Tecknik, z. B. für guldisches Blicksilber zu Oker am Unterharz angewandt.

Zuletzt wollen wir noch Pisani's[1]) Methode nicht unerwähnt lassen. Dieselbe beruht darauf, dass bei Zusatz einer Auflösung von Jodstärke zu einer verdünnten neutralen Lösung von salpetersaurem Silber die blaue Farbe derselben verschwindet, indem Jodsilber und unterjodigsaures Silber entsteht, und erst, wenn alles Silber umgesetzt, bleibend wird. Zur Darstellung der Jodstärke reibt man 2 g Jod mit 15 g Stärkemehl unter Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Wasser innig zusammen und erhitzt das etwas feuchte Gemisch in einem verschlossenen Kolben im Wasserbade so lange, bis die anfänglich blauviolette Farbe in eine dunkelblaugraue übergegangen ist, was etwa 1 Stunde dauert. Digerirt man dann die Jodstärke mit Wasser, so löst sie sich darin vollständig mit tief blauschwarzer Farbe auf. Die Lösung wird auf eine solche von salpetersaurem Silber, die im Liter 1 g Silber enthält, so eingestellt, dass man zu 10 ccm der Silberlösung etwa 50 bis 60 ccm gebraucht. Zur Abstumpfung von freier Säure setzt man bei der Titration stets etwas gefälltes, reines kohlensaures Calcium zu. Bei Zusatz der Jodstärkelösung verschwindet anfangs die Farbe rasch, die Flüssigkeit wird durch Jodsilber gelblich; sobald die Flüssigkeit bleibend blaugrün, hört man mit dem Zusatze auf. Zur Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer löst man etwa 0·5 g derselben in Salpetersäure, verdünnt auf 100 ccm, um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 ccm dieser Lösung mit kohlensaurem Calcium und titrirt mit der Jodstärkelösung. Die Methode ist namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Silber sehr geeignet. Für die photographische Praxis hat Vogel[2]) diese Methode dahin abgeändert, dass er zu der Silberlösung, welche freie Säure enthalten kann, Salpetersäure hinzusetzt, die freie salpetrige Säure enthält, dann Stärkelösung und darauf eine Jodkaliumlösung von bestimmtem Gehalte bis zur Bläuung durch Jodstärke. Das Jodkalium fällt aus der Silberlösung Jodsilber und durch die salpetrige Säure freigewordenes Jod bildet so lange jodsaures Silber und Jodsilber, bis alles Silber ausgefällt ist. Dann tritt durch das freie Jod die Bildung der Jodstärke ein. 1 Aeq. Jod entspricht 1 Aeq. Silber. Die Jodkaliumlösung stellt Vogel so, dass 1 ccm 0·01 g Silber anzeigt, oder er löst 10 g reines, trocknes Jodkalium zu 1023·4 ccm Flüssigkeit. Die salpetrige Säure haltige Salpetersäure erhält man durch Zusatz von 1 g Eisenvitriol zu 1000 g Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht. Nach Fresenius empfiehlt sich die Methode zwar durch ihren raschen Verlauf, nicht aber durh grosse Genauigkeit.

---

[1]) Ann. min. **10**, 83; Jahresbericht f. Chem. 1856, 749. — [2]) Pogg. Ann. **124**, 347.

Legirungen des Silbers.

Das Silber lässt sich mit den meisten Metallen leicht zusammenschmelzen. Von den Metallen, mit denen man das Silber legirt, um den Preis zu ermässigen, verdient nur das Kupfer Beachtung, weil dies Metall, wenn es nicht in zu bedeutender Menge angewandt wird, die werthvollen Eigenschaften des Silbers nicht allein unbeeinträchtigt lässt, sondern in mancher Hinsicht noch steigert. Von den kostbareren Metallen, welche man mit Silber legirt, ist vorzugsweise das Gold zu nennen. Das Legiren unedler Metalle mit kleinen Mengen Silbers liefert im Allgemeinen Legirungen, deren Eigenschaften dem Werthe des Silbers nicht entsprechen. Einige dieser Legirungen sind für die hüttenmännische Gewinnung des Silbers von Wichtigkeit. Dies gilt auch für das Silberschmelzen, welches ausserdem noch anderweitig das Interesse erregt.

Durch Legiren von 100 Aluminium mit 5 Silber entsteht eine schön weisse, hämmerbare, gut zu polirende Legirung (siehe Aluminium).

Eine kleine Menge Eisen ertheilt dem Silber eine grosse Härte; eben so verhalten sich Chrom, Kobalt und Nickel. Eine Legirung von 20 bis 30 Silber, 30 Nickel, 50 Kupfer soll Silber von 0·9 Feingehalt vollständig ersetzen können. Aus einer Legirung von Silber, Kupfer und 10 Proc. Nickel besteht in der Schweiz die Scheidemünze. Sie hat keine schöne Farbe, ist sehr hart, schwer zu prägen und das Nickel ist daraus nicht leicht wieder zu gewinnen (Varrentrapp).

Mit Blei, Zinn und Zink schmilzt Silber leicht zusammen. Geschmolzenes Blei ist ein kräftiges Auflösungsmittel für Silber, so dass man mit Hülfe von Blei das Silber aus den Erzen oder Hüttenproducten ausziehen kann. Es resultirt silberhaltiges Blei, das beim Abtreiben Silber hinterlässt (siehe Seite 1018). Geschmolzene Gemenge von Silber und Blei scheiden sich beim Erkalten in Legirungen von verschiedenem Silbergehalte. Darauf gründet sich Pattinson's Verfahren, silberhaltiges Blei anzureichern (Seite 1018). Giesst man silberhaltiges Blei in Kugeln oder senkrecht in Stangen, so zeigt sich nach dem Erkalten die Mitte am reichsten an Silber, der obere äussere Theil ärmer, der untere äussere Theil am ärmsten (Levol). — 2 Thle Zink und 1 Thl. Silber geben eine dehnbare, weisse, feinkörnige Legirung. Schmilzt man silberhaltiges Blei mit Zink, so entzieht letzteres dem ersteren das Silber und es kommt silberhaltiges Zink an die Oberfläche, von welchem das Zink abdestillirt werden kann; das zurückbleibende bleihaltige Silber wird abgetrieben (Parkes[1]). — Mit $^1/_4$ Zinn bildet das Silber eine harte, mit 2 Thln. Zinn eine geschmeidige Legirung. Durch Destillation der gefällten Zinnlegirungen mit Quecksilberchlorid lässt sich die Scheidung am leichtesten bewerkstelligen (Varrentrapp).

Wismuth, Antimon, Arsen geben mit Silber spröde Legirungen. Die Legirung mit Wismuth lässt sich abtreiben, wie die Legirung mit Blei (Seite 1016). Aus den Legirungen mit Antimon und Arsen können die letzteren Metalle durch Rösten zum grössten Theile entfernt werden; mit Blei abgetrieben geben sie reines Silber.

---

[1]) Dingl. pol. J. **119**, 466. Siehe ferner: **126**, 355; **127**, 305; **134**, 41.

Die Legirungen von Silber und Kupfer sind das Material für die Silbermünzen und Silberwaaren, daher die wichtigsten von allen Silberlegirungen. Man verarbeitet das Silber mit Kupfer legirt, weil die Legirung härter ist als reines Silber, also widerstandsfähiger gegen Abnutzung, und weil sie eine schönere Politur annimmt. Dazu kommt, dass die weisse Farbe des Silbers erhalten bleibt, wenn der Kupfergehalt einen gewissen Betrag nicht übersteigt, und dass man den silberärmeren Legirungen eine silberweisse Farbe ertheilen kann, indem man ihnen oberflächlich Kupfer entzieht (Weisssieden).

Bis zum Jahre 1857 war bei uns die cölnische Mark die Gewichtseinheit für Silber. Sie wurde für die Zollvereinsstaaten durch die Münzconvention von 1838 auf 233·855 g festgestellt und in 16 Loth, à 18 Grän, getheilt. Eine Mark Feinsilber, eine feine Mark, ist 16 Loth reines Silber; die legirte Mark heisst rauhe Mark oder beschickte Mark. Man drückt den Gehalt der Legirung auf die Weise aus, dass man die Lothe und Gräne reinen Silbers angibt, welche in der rauhen Mark enthalten sind; 12löthiges Silber z. B. enthält in der Mark 12 Loth Feinsilber. Jetzt ist das Pfund à 500 g die Gewichtseinheit und man bezeichnet, wie es schon früher in Frankreich geschah, den Silbergehalt der Legirungen in 1000 Theilen; Feinsilber ist $\frac{1000}{1000}$; Silber von $\frac{900}{1000}$ enthält in 1000 Theilen 900 Theile Feinsilber.

Ueber die Münzen mag das Folgende gesagt sein:

Bei den Münzen wird der Feingehalt das Korn genannt; das Gewicht, welches sie haben sollen, heisst das Schrot. Remedium ist die Abweichung, welche die Münzen in Schrot und Korn zeigen dürfen, ohne für unrichtig zu gelten. Unter Münzfuss (Währung) versteht man die Anzahl gewisser Münzstücke, in denen 1 Pfund (früher 1 Mark) Feinsilber (reines Silber) enthalten sein soll (30-Thalerfuss u. s. w., Thalerwährung, Guldenwährung). Nach dem Münzvertrage von 1857 zwischen Oesterreich und den Staaten des Zollvereins sollten für die Landesmünze gelten:

entweder der 30-Thalerfuss, zu 30 Thaler aus dem Pfunde feinen Silbers (für den früheren 14-Thalerfuss, 14 Thaler aus der Mark Feinsilber);

oder der 45-Guldenfuss, zu 45 Gulden aus dem Pfunde feinen Silbers (Oesterreich);

oder der $52^1/_2$-Guldenfuss, zu $52^1/_2$ Gulden aus dem Pfunde feinen Silbers (in den süddeutschen Staaten, für den früheren $24^1/_2$-Guldenfuss, $24^1/_2$ Gulden aus der feinen Mark).

Unter dem Namen Vereinsthaler sollten zwei Hauptsilbermünzen geprägt werden, das Einthalerstück und das Zweithalerstück. Ersteres, zu $^1/_{30}$ des Pfundes feinen Silbers, ist gleich $1^1/_2$ Gulden österreichischer Währung, $1^3/_4$ Gulden süddeutscher Währung; das zweite nach doppeltem Werthe.

Das Mischungsverhältniss der Vereinsmünzen war auf 900 Theile Silber und 100 Theile Kupfer festgestellt $\left(\frac{900}{1000} = 14 \text{ Loth } 7{\cdot}2 \text{ Grän}\right)$, wonach $13^1/_2$ doppelte oder 27 einfache Vereinsthaler 1 Pfund wogen. Die Abweichung (Remedium) durfte im Feingehalte nicht mehr als

3 Tausendstel, im Gewichte bei den Einthalerstücken 4 Tausendstel, bei den Zweithalerstücken 3 Tausendstel des Gewichts betragen.

Seit Einführung der Goldwährung in Deutschland werden 5-, 2-, $^1/_2$- und $^1/_5$-Markstücke aus Silber geprägt, und zwar von einem Gehalte an $\frac{900}{1000}$. Bei dem Umprägen von Thalern in Markstücke prägt man aus 30 Thalern, welche eigentlich = 90 Mark sind, 100 Mark.

Das französische Silbergeld ist wie das deutsche zu $\frac{900}{1000}$ ausgeprägt. Es werden 5-, 2-, 1-, $^1/_2$- und $^1/_4$-Francstücke geprägt.

Das Standard-Silber Englands ist eine Legirung von 222 Theilen Silber und 18 Theilen Kupfer, also $\frac{925}{1000}$ $\left(\frac{37}{40}\right)$. Es werden 66 Schillinge aus dem Troypfunde (373·24 g) der Legirung geprägt. Das Silbergeld wird hier, wie auch in Deutschland, nur als Scheidemünze betrachtet, es ist um 6 bis 7 Proc. geringer als das Gold. Die 5-Schillingstücke heissen Crowns (sie sind selten); die $2^1/_2$-Schillingstücke Halfcrowns; die $^1/_2$-Schillingstücke Sixpence; die $^1/_3$-Schillingstücke Fourpence. Es wurden auch 2-Schillingstücke geprägt, sie hiessen Florins.

In Bezug auf die Abnutzung der Münzen durch Reiben aneinander sind von Karmarsch Versuche angestellt worden. Die Abnutzung zeigte sich am geringsten bei 5löthigem Silber $\left(\frac{312·5}{1000}\right)$ und stieg mit dem Feingehalte. Wurde sie bei 5löthigem Silber = 1·000 gesetzt, so war sie bei 12löthigem $\left(\frac{750}{1000}\right)$ = 2·298, bei 14 Loth 7·2 Grän Feingehalt $\left(\frac{900}{1000}\right)$ = 3·920, bei 15 Loth 16 Grän Feingehalt $\left(\frac{993}{1000}\right)$ = 9·52. Je grösser übrigens die Münzstücke, desto kleiner war die Abnutzung. Während nun die grössere Dauer und die Forderung, dass die Silbermünzen vom kleinsten Werthe ein nicht zu kleines Volumen besitzen, für eine kupferreichere Legirung sprechen, nöthigen Rücksichten auf Schönheit — denn nur Münzen, welche mindestens 12löthig sind $\left(\frac{750}{1000}\right)$, behalten im Verkehre die Silberfarbe — und auf bequemes Format der Münzen von höherem Werthe, sowie der Umstand, dass der Kupferzusatz nicht vergütet wird und dass sich die Kosten des Prägens und Ausschmelzens mit grösserem Kupfergehalte steigern, zu silberreicheren Legirungen. Karmarsch[1]) empfiehlt $13^1/_2$löthiges Silber $\left(\frac{844}{1000}\right)$ und gibt ihm den Vorzug vor der Legirung: $\frac{900}{1000}$. — Levol[2]) empfiehlt die Legirung aus 718·93 Silber und 281·07 Kupfer ($11^1/_2$löthig), welche der Formel Ag_3Cu_2 entspricht, weil diese allein beim Erstarren gleichartig bleibe (?), alle übrigen Legi-

---

[1]) J. pr. Chem. 43, 193. — [2]) Dingl. pol. J. 136, 452; vergl. auch Jahresber. f. Chem. 1852, 767.

rungen ungleichartige Gemische dieser Legirung entweder mit Silber oder Kupfer seien. Er fand z. B. in den französischen Münzen, die wie angegeben, aus 900 Silber und 100 Kupfer bestehen, in Stücken von derselben Mischung den Gehalt an Silber um 3·14 Theile verschieden.

Das Verfahren zur Darstellung der Silbermünzen ist im Allgemeinen das folgende. Man schmilzt Silber und Kupfer in Graphittiegeln in dem erforderlichen Verhältnisse, nimmt nach dem Umrühren die Probe, um die Richtigkeit des Gehalts zu bestätigen, und giesst dann die Legirung in eiserne Zainformen. Die erhaltenen Zaine werden hierauf zwischen stählernen Walzen, unter bisweiligem Ausglühen in einer Muffel (eisernen Röhre) bis fast zur erforderlichen Dicke ausgewalzt, dann lässt man sie noch ein Ziehwerk passiren, um ihnen möglichst genau überall gleiche Dicke zu geben. Aus den so entstandenen Blechen werden, mittelst eines Durchstosses, runde Platten von der Grösse der Münzen ausgeschlagen. Nachdem diese ausgeglüht sind, werden sie justirt, das heisst gewogen, und die zu leichten zum Einschmelzen zurückgelegt, die zu schweren abgehobelt oder abgefeilt. Hierauf werden sie gerändelt, nochmals in der Muffel geglüht, um das Kupfer an der Oberfläche zu oxydiren, und glühend in die Beiztonne geschüttet, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet, welche das Kupferoxyd auflöst. Die schön weissen Platten werden getrocknet und schliesslich geprägt.

Zu Silbergeschirren wird an verschiedenen Orten Silber von verschiedenem Feingehalte verarbeitet. Der Feingehalt ist entweder von dem Staate vorgeschrieben und wird von diesem controlirt, oder eine Vereinigung der Goldschmiede führt die Aufsicht über dieselbe. In Berlin und im nördlichen Deutschland überhaupt wird 12löthiges $\left(\frac{750}{1000}\right)$ Silber verarbeitet; in Augsburg, Nürnberg, Wien 13löthiges.

Ueber Schutzmittel der Silberwaaren gegen das Anlaufen durch Schwefelwasserstoff und über Reinigen angelaufener Gegenstände siehe Seite 981; Beseitigung von Flecken, durch Chloride entstanden, Seite 988.

Silber, das man durch Bestreichen mit Salmiaklösung, oder mit einer Lösung von gleichen Theilen Salmiak und Kupfervitriol in Essig, braun gefärbt hat, wird oxydirtes Silber genannt, wie das durch Schwefelleberlösung gefärbte Silber (Seite 1014). Letzteres hat einen mehr blauschwarzen Ton (Voges).

Silberamalgam siehe bei Quecksilber. Sehr bequem erhält man das Amalgam durch Verreiben von Quecksilber mit einer Lösung von salpetersaurem Silber.

Das Probiren des Silbers.

Die Ermittelung des Silbergehalts (Feingehalts) der Silbermünzen, der Silberbarren und der Silbergeräthe wird das Probiren des Silbers genannt.

Die Strichprobe. Annähernd ermittelt man den Gehalt mittelst des Probirsteins und der Probirnadeln durch die Strichprobe. Der Probirstein ist ein fein mattgeschliffener Kieselschiefer, die Probirnadeln sind $1^1/_2$ bis 2 Zoll lange, 1 Linie breite, mittelst einer Blechscheere aus

einem $^1/_4$ Linie dick ausgewalzten Zaine geschnittene Streifen mit Kupfer legirten Silbers, von 1 bis 16 Loth Feingehalt. Der Gehalt der 16 Nadeln wird aufgepunzt, dann werden sie an dem einen Ende durchlocht und auf einen Drahtring gezogen. Feinsilber gibt auf dem Probirsteine einen weissen Strich, mit Kupfer legirtes Silber gibt einen röthlichen Strich, und zwar einen um so mehr ins Rothe sich ziehenden, je grösser der Gehalt an Kupfer ist. Man vergleicht nun die Farbe des Strichs der zu prüfenden Legirung mit der Farbe des Strichs der verschiedenen Probirnadeln. Der Geübte vermag den Gehalt bis auf $^1/_2$ Loth zu erkennen. Für Silber, welches ausser mit Kupfer auch mit Zink oder Nickel legirt ist, verliert die Strichprobe völlig die Zuverlässigkeit. Man bringt dann wohl einen Tropfen Salpetersäure mittelst eines Glasstabes auf den Strich und fügt nach erfolgter Lösung, welche um so rascher stattfindet, je geringhaltiger die Legirung ist, einen Tropfen Kochsalzlösung in gleicher Weise hinzu. Die Stärke des Niederschlages gestattet ein Urtheil über den Gehalt.

Das genaue Probiren geschieht entweder durch Cupellation (Abtreiben) oder auf nassem Wege.

Die Cupellation, das früher ausschliesslich befolgte Verfahren, besteht darin, dass man in einem Schälchen aus Knochenerde und ausgelaugter Holzasche, der Capelle, eine gewogene Menge der Legirung mit einer passenden Menge Blei zusammenschmilzt und bei Luftzutritt so lange geschmolzen erhält, bis die Oxyde der unedeln Metalle, in der Bleiglätte gelöst, von der porösen Masse der Capelle aufgesogen worden sind. Auf der Capelle bleibt dann ein halbkugelförmiges Korn von reinem Silber, welches gewogen wird. Die Cupellation ist, wie man sieht, das zur Gewinnung des Silbers aus dem silberhaltigen Blei angewandte Abtreiben und das zur Reinigung des Silbers dienende Feinbrennen.

Das Probiren auf nassem Wege besteht im Wesentlichen darin, die Lösung einer gewogenen Menge des zu prüfenden Silbers mit einer titrirten Kochsalzlösung zu fällen. Aus der Menge der verbrauchten Kochsalzlösung ergibt sich der Gehalt an Silber.

Die Cupellation. — Zur Cupellation, zum Abtreiben, bedarf man eines Ofens, wie ihn Fig. 208 zeigt. Bei *D* ist, auf zwei Eisenstäben, die Muffel von in Fig. 209 gezeichneter Form eingesetzt, ein halber Cylinder aus feuerfestem Thone, in der Hinterwand und an den Seiten mit $^1/_2$ Quadratzoll grossen Oeffnungen versehen. In diese Muffel kommen die zum Abtreiben dienenden Capellen.

Die Capellen (Fig. 210) werden auf folgende Weise angefertigt. Man kocht frische, zerbrochene Schafsknochen wiederholt mit Wasser aus, um Fett und leimgebende Substanz möglichst zu entfernen, brennt sie hierauf vollkommen weiss, entweder in der Muffel oder in einem durchlöcherten Tiegel, und zwar bei möglichst niederer Temperatur, um sie locker zu erhalten. Dann pulverisirt man sie, schlägt das Pulver durch ein Seidenflorsieb, übergiesst es mit kochendem Regenwasser, schäumt ab, wäscht aus, schlämmt das Feinste ab und trocknet den Rückstand (die Knochenasche) für den Gebrauch. Das Abgeschlämmte gibt, abgelagert und getrocknet, ein sehr zartes Pulver, die Kläre. Man mengt nun die Knochenasche mit dem halben Volumen sorgfältig ausgelaugter Buchenholzasche, befeuchtet

das Gemenge so, dass es sich nicht ballt, füllt damit eine ringförmige, conische Form von Messing, die Nonne (Fig. 212), streicht das Ueber-

Fig. 208.

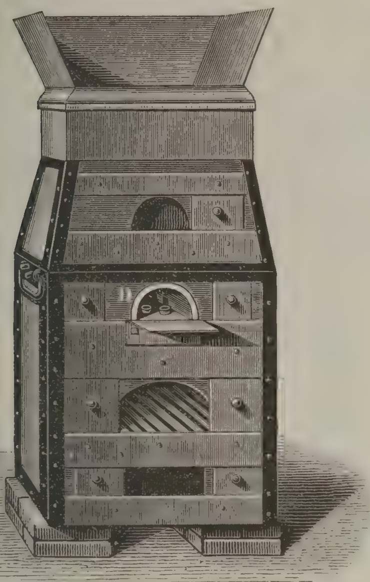


Fig. 209.

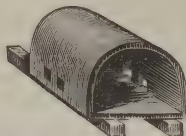


Fig. 210.

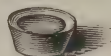
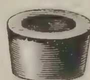


Fig. 211.



Fig. 212.



flüssige mit einem Messer ab, bestreut die Oberfläche mit etwas trockner Kläre, drückt den Mönch (Fig. 211) senkrecht darauf, und treibt ihn durch einige mässige Hammerschläge so tief ein, als es sein Rand zulässt. Die Nonne steht dabei auf einer glatten, mit etwas Knochenasche bestreuten Metallplatte. Die geformte Capelle löst sich leicht durch Ausstossen aus der Nonne; sie wird auf ein Brett gestellt, an einem schattigen Orte langsam getrocknet, dann an einem warmen, trocknen Orte aufbewahrt.

Wie schon oben (Seite 1029) gesagt, pflegt der Gehalt an Silber entweder in Loth und Grän, oder in Tausendsteln ausgedrückt zu werden. Je nachdem die eine oder die andere Gehaltsangabe an einem Orte üblich ist, bedient man sich zum Abwägen der Probe für die Cupellation entweder eines Gewichts, dessen Einheit, die Probirmark, gleich ist $^1/_{16}$ Loth (à 14·616 g), oder aber des Grammengewichts. Die Probirmark (0·9135 g) ist in 16 Loth und jedes Loth in 18 Grän getheilt, so dass die Probirmark 288 Grän hat.

Von der zu untersuchenden Legirung werden stets zwei Proben zu gleicher Zeit gemacht, die Probe und die Gegenprobe. Man nimmt zu den Proben $^1/_2$ Mark oder $^1/_2$ g, möglichst genau auf einer sehr empfindlichen Wage gewogen, deren Balken eine Länge von mindestens 20 cm hat, aber sehr leicht ist. Auf den Schalen stehen zwei aus dünnem Platinblech getriebene Schälchen von circa 12 bis 15 mm Durchmesser. In diese legt man Stückchen der Probe, und schneidet und feilt so lange

davon ab, bis man das Gewicht genau hat. Die gewogene Probe schüttet man auf ein etwa 1 Quadratzoll grosses Stück dünnes Papier und wickelt sie in dies sorgfältig ein, so dass die zusammengedrehten Spitzen des Papiers nach oben stehen.

Die zum Abtreiben erforderliche Menge Blei (das Metall muss begreiflich möglichst frei von Silber sein) ist um so grösser, je mehr unedle Metalle mit dem Silber legirt sind, je geringhaltiger also die Probe ist. Das 16fache Gewicht der Probe an Blei genügt, um alles Kupfer u. s. w. zu verschlacken und in die Capelle zu führen, selbst wenn nur Spuren von Silber vorhanden sind. Varrentrapp gibt die folgende Tabelle für die Gramme oder Mark Blei, welche auf 1 g oder 1 Mark der Legirung, je nach dem Gehalte, genommen werden müssen, wenn man beim Abtreiben so verfährt, wie es unten gelehrt werden wird.

Grammen oder Mark Blei	Gehalt der Legirung: in Tausendsteln	in Loth	und Grän
4	1000 — 950	15	9
6	950 — 900	14	9
8	900 — 850	13	9
12	800 — 750	12	
14	750 — 650	11	
16	600 — 0	10 und weniger.	

Der Silbergehalt der Probe muss daher annähernd bekannt sein oder er muss annähernd ermittelt werden, entweder durch die Strichprobe oder durch ein Probetreiben.

Soll abgetrieben werden, so stellt man so viel Capellen, als man bedarf, mit dem Boden nach oben, in dem hinteren Theile der Muffel auf gibt schwarze Holzkohlen und auf diese glühende in den Ofen und füllt denselben, wenn sich das Feuer langsam von oben nach unten verbreitet hat, völlig mit Holzkohlen, oder besser mit einem Gemenge von Holzkohlen und wallnussgrossen, leichten Gascokes. Nach einer Stunde etwa ist die Muffel schwach weissglühend geworden und haben die Capellen die Feuchtigkeit und die Kohlensäure des kohlensauren Calciums verloren, sind sie gehörig abgeäthmet. Man stellt nun die Capellen, auf ihrer Basis, etwas jenseits der Mitte der Muffel neben einander auf und trägt das für die Probe erforderliche Blei mittelst einer Zange (Kluft) in dieselben. Sind die Capellen nicht gehörig abgeäthmet, so wird das Blei, wenn es geschmolzen, umhergeschleudert.

Sobald das Blei zu treiben beginnt, das heisst rotirt, Bleidämpfe ausstösst und raucht, eine metallisch glänzende Oberfläche zeigt, ein Beweis, dass das entstehende Oxyd von der Capelle aufgesogen wird, legt man mittelst der Kluft die in Papier gewickelte Probe auf das Blei. Das Papier verbrennt sogleich und die Probe löst sich rasch in dem Bleie, das Treiben wird durch das Eintragen der Probe unterbrochen, beginnt aber bald wieder. Man zieht dann die Capellen mit der Kluft an die vordere Oeffnung der Muffel und schliesst die Aschenthür des Ofens, um das Treiben bei möglichst starkem Luftzuge und bei möglichst niederer Temperatur fortzusetzen. Das Schliessen der Aschenthür befördert nämlich den Zug durch die Muffel. Damit die Capellen durch den Luftstrom nicht zu stark abgekühlt werden, legt man vor dieselben kleine glühende Kohlen,

welche niedriger als die Capellen sind; der Luftstrom trifft dann nur das treibende Metall.

Der Bleirauch muss langsam sich schlängelnd nach hinten ziehend aus den Capellen aufsteigen, es müssen sich auf dem vorderen, oberen Theile der Höhlung der Capellen glänzende Flittern von Glätte bilden, der mit Glätte durchdrungene Theil der Capellen muss braunroth erscheinen, auf dem treibenden Metalle müssen zahlreiche, leuchtende Punkte schwimmen und sich rasch nach dem Rande ziehen.

Erscheint der Rauch nicht dicht weiss, ist die Capelle hell, an dem bereits mit Oxyd getränkten Theile nicht braunroth, setzen sich nicht kleine Flittern von Bleioxyd an dem oberen Theile der Capellen an, so geht die Probe zu heiss. Man erzwingt dann die erforderliche Erniedrigung der Temperatur durch das Kühleisen, Fig. 213, indem man dasselbe, mit dem Stiele etwas höher, über die Capellen hält. Die Schaufel

Fig. 213.



des Kühleisens ist etwa 2 Zoll breit, $1^1/_2$ Zoll lang und $^1/_4$ Zoll dick. Beginnt die Capelle innen und aussen schwarz zu werden, vermindert sich der Bleirauch, ziehen die Tropfen auf dem Korne nur träge, wird das Korn roth und matt, so ist die Temperatur zu niedrig, die Glätte wird nicht aufgesogen und kann erstarren, die Probe ersäuft oder erfriert. Man schafft dann früh genug Hülfe durch Oeffnen der Aschenthür und dadurch, dass man die Capellen bis gegen die Mitte der Muffel schiebt und eine kleine Kohle davor legt.

Diese Erhöhung der Temperatur, durch Zurückschieben der Capelle in die Mitte der Muffel u. s. w., muss nun auch geschehen, sobald bei gehörigem Verlaufe des Treibens, das Treiben seinem Ende naht, also nur noch wenig Blei vorhanden ist, weil dann eine Steigerung der Temperatur erfordert wird, um das Metall in Fluss zu halten und den Rest des Bleies zu oxydiren. Die letzten grossen, glänzenden Punkte ziehen sich dann rasch über die Fläche des stark gewölten Kornes, plötzlich beginnt das Korn auf einen Augenblick rasch zu rotiren, stärker zu glänzen, viel hitziger zu erscheinen; es zeigen sich Streifen mit den Regenbogenfarben auf seiner Oberfläche, dann hört alle Bewegung auf, das Korn steht, wird matt, erglüht noch einmal heller als zuvor und erstarrt. Diese Erscheinung nennt man bekanntlich den Silberblick, man sagt, das Silber blickt. Man entfernt nun die vor die Capelle gelegte Kohle und zieht dann die Capelle bis nach der Mündung der Muffel.

Man erkennt, dass das Wesen des beschriebenen Cupellationsverfahrens darin besteht, das Blei recht heiss einzuschmelzen, dann, sobald die Probe darin gelöst ist, rasch abzukühlen, das Blicken des Silberkorns aber bei nicht zu niedriger Temperatur erfolgen zu lassen. Man gewinnt an Zeit, wenn das Blei für sich stark erhitzt worden, und es ist ein starkes Erhitzen besonders dann erforderlich, wenn die Legirung viel unedle Metalle enthält und namentlich, wenn sie Zinn enthält. In letzterem Falle bildet sich bei langsamem Einschmelzen leicht so viel Zinnoxyd, dass es nicht mehr von dem Bleioxyde gelöst und in die Capelle geführt

werden kann. Sieht man dies, so hilft man sich durch Aufbringen von etwas Glätte, welche das Zinnoxyd löst und in die Capelle führt. Lässt man das Treiben bei höherer Temperatur vor sich gehen, als nöthig ist, so erhöht sich der Verlust an Silber, weil mit dem Bleirauche mehr Silber weggeht, und weil die von der Capelle aufgesogene Glätte silberreicher wird. Vernachlässigt man, die Temperatur gegen das Ende des Treibens zu steigern, so erstarrt die Probe, ehe alles Blei oxydirt ist.

Werden silberreiche Proben abgetrieben, welche ein grosses Silberkorn hinterlassen, so zeigt sich bei nicht gehörig langsamem Erstarren die Erscheinung des Spratzens (S. 980), es werden leicht kleine Kügelchen Silber umhergeschleudert oder das Korn bekommt blumenkohlähnliche Auswüchse. Eine Probe, welche gespritzt hat, ist als eine misslungene zu betrachten, eben so eine Probe, welche ertränkt oder erfroren ist.

Ein gut abgetriebenes Korn muss abgerundet sein, eine rein silberweisse Farbe, etwas glänzende Oberfläche mit schwacher Andeutung von Krystallisation zeigen, auf der unteren Fläche matt weiss sein und blasige Vertiefungen haben. Es muss sich leicht von der noch heissen Capelle mit der Zange abnehmen lassen. Hängt es gar nicht an, ist die Oberfläche mit einem dunkeln Häutchen überzogen, die Unterfläche glatt glänzend, so enthält es Blei; sitzt es fest auf der Capelle, so ist zu vermuthen, dass diese Sprünge oder Risse hat, in welche das Metall eingedrungen ist; das Korn hat gewurzelt. Lässt man die Capelle zu sehr erkalten, so haftet das Korn bisweilen durch erstarrte Glätte fest. Durch schwaches Zusammendrücken des Korns mit der Zange springen alle anhängenden Capellentheile ab oder diese können dann doch mit einem steifen Pinsel von Schweineborsten leicht entfernt werden.

Man legt nun von den beiden Silberkörnern der Probe (Probe und Gegenprobe, S. 1033) das eine auf die eine Wagschale, das andere auf die andere, um zunächst zu ersehen, ob sie gleiches Gewicht besitzen, dann wägt man beide gemeinschaftlich aus, hat man zwei halbe Grammen Legirung zur Probe angewandt, so ergibt das Gewicht in Milligrammen unmittelbar den Feingehalt. Angenommen, das Gewicht der Körner betrage 0·747 g, so ist der Feingehalt der Legirung: $\frac{747}{1000}$.

Auch die sorgfältigst ausgeführte Cupellation ergibt den Silbergehalt der Legirungen nicht völlig genau; sie ergibt ihn geringer, weil Verlust an Silber nicht zu vermeiden ist, und sie würde ihn noch geringer ergeben, wenn nicht das resultirende Silberkorn stets ungefähr $^1/_{1000}$ Blei und Spuren von Kupfer enthielte. Der Verlust ist verschieden nach dem Feingehalte der Legirung, er wächst mit der Menge der unedlen Metalle, bis diese etwa die Hälfte des Silbers betragen, dann nimmt er wieder ab. Es versteht sich von selbst, dass die Art und Weise der Ausführung der Operation Einfluss hat auf denselben; jeder Probirer muss ihn daher für die Art und Weise, wie er arbeitet, ermitteln und den gefundenen Feingehalt danach corrigiren. Varrentrapp gibt die folgende Corrections-Tabelle:

Wahrer Silbergehalt	Durch Capellenprobe gefundener	Verlust
1000	998·5	1·5
950	947·0	3·0
900	896·0	4·0
800	795·7	4·3
700	695·4	4·6
600	595·4	4·6
500	495·4	4·6
400	396	4·0
300	297·3	2·7
200	197·5	2·5
100	99·1	1·0

Bei Versuchen, von Hambly[1]) angestellt, war der Verlust beim Abtreiben von 1 g reinem Silber mit 10 g Blei 12 pro mille, beim Abtreiben von 5 g Silber mit dem gleichen bis 35fachen Gewichte Blei 5·5 bis 18·8 pro mille.

Die Probe auf nassem Wege. — An die Stelle der Cupellation ist von Gay-Lussac im Jahre 1830 die Silberprobe auf nassem Wege eingeführt worden, und da sie weit genauere Resultate gibt, so wird sie jetzt allgemein in den Münzen angewendet. Die nasse Probe ist die volumetrische Bestimmung des Silbers mit einer Kochsalzlösung, welche nicht wie die S. 1026 erwähnte, im Liter $^1/_{10}$ Aeq. Kochsalz enthält, sondern welche so angefertigt ist, dass 100 ccm derselben 1 g reines Silber als Chlorsilber fällen (Normal-Kochsalzlösung). Ausser dieser bedarf man noch einer zehnfach verdünnten Kochsalzlösung, einer Zehntel-Kochsalzlösung und einer entsprechenden Zehntel-Silberlösung, das heisst einer Silberlösung, welche in 100 ccm 0·1 g Silber, also in 1000 ccm 1 g Silber enthält.

War es schon für die Cupellation erforderlich, annähernd den Silbergehalt der zu prüfenden Legirung zu kennen, um die Menge des Bleies danach bemessen zu können, so ist dies noch mehr für die genaue Probe auf nassem Wege der Fall; man muss ihn bis auf 5 oder 6 Tausendstel kennen, also, da die Strichprobe hier nicht ausreicht, ihn vorläufig durch Cupellation ermitteln oder, was im Allgemeinen das Bequemste sein wird, durch einen vorläufigen volumetrischen Versuch. Dass die vorläufige Probe wegfällt, wenn der Silbergehalt schon anderweitig hinreichend annähernd bekannt ist, wie bei dem Probiren mancher Münzen, versteht sich von selbst.

Man wägt nun von der Legirung so viel zur Prüfung ab, als annähernd 1 g reinem Silber entspricht, gibt von der Kochsalzlösung sogleich 100 ccm hinzu, schüttelt und prüft nun mit der Zehntel-Kochsalz-

[1]) Chem. Centralbl. 1856, 509.

lösung oder mit der Zehntel-Silberlösung, ob noch Silber oder Kochsalz im Ueberschusse vorhanden ist und in welcher Menge.

Das Verfahren selbst wird sich am besten an einem Beispiele veranschaulichen lassen. Angenommen, es soll ermittelt werden, ob eine Münze den richtigen Feingehalt besitze. Der gesetzliche Feingehalt soll $\frac{900}{1000}$ sein, mit einem Remedium von $\frac{3}{1000}$ im Korn (deutsche oder französische Münzen). Das gesetzliche Minimum des Feingehalts ist hiernach $\frac{897}{1000}$. Man wägt nun von der Münze so viel ab, als bei dem Minimum des Gehalts 1 g reinem Silber entspricht, das ist 1·115 g (897 : 1000 = 1000 : 1115), löst diese in ungefähr 7 ccm Salpetersäure von 30° B. (1·26 specifischem Gewichte) in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel (s. unten), gibt, nach erfolgter Lösung, 100 ccm der Normal-Kochsalzlösung hinzu und schüttelt dann die verschlossene Flasche tüchtig, wobei sie in ein Blechfutteral gesteckt wird, um das Licht auszuschliessen.

War nun der Gehalt der Münze genau $\frac{897}{1000}$, so wird alles Silber ausgefällt sein und es wird sich auch kein Ueberschuss von Kochsalz in der geklärten, über dem Chlorsilber stehenden Flüssigkeit finden. War der Feingehalt grösser, so muss in der Flüssigkeit noch Silber vorhanden sein, war er kleiner, so muss im Gegentheil noch Kochsalz darin enthalten sein. In jenem Falle klärt sich die Flüssigkeit beim Schütteln rasch, in diesem Falle bleibt sie länger opalisirend (S. 1026).

Um sicher zu ermitteln, welcher Fall stattfindet, gibt man zu der Flüssigkeit, nachdem sie durch Schütteln völlig geklärt ist, 1 ccm der Zehntel-Kochsalzlösung, welches $^1/_{1000}$ g (1 mg) Silber fällen kann. Ist noch Silber in der Flüssigkeit vorhanden, so zeigt sich beim Zugeben der Kochsalzlösung eine deutliche weisse Wolke; man schüttelt dann wiederum tüchtig, um die Flüssigkeit zu klären, und setzt abermals 1 ccm der Zehntel-Kochsalzlösung hinzu. Wird auch dadurch noch eine Trübung hervorgebracht, so schüttelt man, und fügt nochmals 1 ccm der Kochsalzlösung hinzu. So operirt man fort, bis die Flüssigkeit auf erneuten Zusatz von 1 ccm der Zehntel-Kochsalzlösung, völlig klar bleibt, als Beweis, dass nunmehr alles Silber gefällt ist. Nehmen wir an, dass noch das vierte Cubikcentimeter der Kochsalzlösung eine Trübung erzeugt hätte, dass aber auf Zusatz des fünften Cubikcentimeters der Lösung die Flüssigkeit klar geblieben wäre, so beweist dies, dass nach Fällung von 1 g Silber aus der Flüssigkeit durch die 100 ccm Normal-Kochsalzlösung noch mindestens $^3/_{1000}$ g Silber (3 mg) in der Flüssigkeit zurückgeblieben sind. Da auch das vierte Cubikcentimeter der Zehntel-Kochsalzlösung noch eine Trübung hervorgebracht hat, das fünfte Cubikcentimeter aber nicht, so ist es klar, dass höchst wahrscheinlich die Flüssigkeit nicht völlig $^4/_{1000}$ g Silber enthielt und dass man der Wahrheit bis auf ein halbes Tausendstel nahe kommt, wenn man $3^1/_2$ Tausendstel Grammen Silber in der Flüssigkeit annimmt. Der wirkliche Feingehalt der Münze ist also $897 + 3^1/_3 = 900^1/_2$ Tausendstel.

Wenn aber schon das erste Cubikcentimeter der Zehntel-Kochsalz-

lösung keine Trübung mehr in der mit 100 ccm Normallösung versetzten und geschüttelten Silberlösung hervorbringt, so ist es klar, dass der Feingehalt der Münze nicht über $\frac{897}{1000}$ beträgt, und dass er wahrscheinlich oder doch möglicherweise geringer ist. Um dies zu ermitteln, gibt man nun zu der Flüssigkeit zuerst 1 ccm der Zehntel-Silberlösung, um das zugesetzte Cubikcentimeter der Zehntel-Kochsalzlösung zu neutralisiren, das heisst zu fällen und unwirksam zu machen, und klärt die Flüssigkeit durch Schütteln. Hierauf setzt man wiederum 1 ccm der Zehntel-Silberlösung hinzu. Entsteht dadurch keine Trübung, so ist der Feingehalt der Münze genau $\frac{897}{1000}$; entsteht aber dadurch eine Trübung, so schüttelt man, gibt ein zweites Cubikcentimeter der Silberlösung hinzu und so fort, bis keine Trübung mehr eintritt. Von den verbrauchten Cubikcentimetern der Silberlösung (das erste zur Ausgleichung der Zehntel-Kochsalzlösung zugesetzte wird natürlich nicht mitgerechnet) zieht man $1^1/_2$ ab, nämlich 1 für das letzte Cubikcentimeter, welches keine Trübung mehr hervorbrachte, und $^1/_2$ für das vorletzte, der Rest gibt die Tausendstel Silber, welche an $\frac{897}{1000}$ des Feingehalts fehlen. Angenommen, man habe 3 ccm der Zehntel-Silberlösung verbraucht, so beträgt der Feingehalt $\frac{897}{1000} - \frac{1^1/_2}{1000} = 895^1/_2$ Tausendstel.

In den Münzwerkstätten wird von der für die Münzen bestimmten schmelzenden Legirung, ehe man dieselbe in Zaine giesst (S. 1031), eine Probe geschöpft, durch Eingiessen in Wasser granulirt und dann probirt. Wäre der Gehalt bei diesem Probiren so gefunden worden, wie es im letzten Beispiele angegeben, nämlich zu $895^1/_2$ Tausendstel, und sollten die Münzen einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$ oder als Minimum von $\frac{897}{1000}$ haben, so müsste natürlich der schmelzenden Legirung noch Silber in dem betreffenden Verhältnisse zugesetzt werden. Man kennt die Menge des Einsatzes in dem Tiegel, es lässt sich daher die Menge des zuzusetzenden Silbers leicht berechnen.

Die Normal-Kochsalzlösung bereitet man am leichtesten auf folgende Weise. Man nimmt reines, durchsichtiges Steinsalz in groben Stücken oder in Ermangelung desselben Kochsalz des Handels. Letzteres muss gereinigt werden, indem man es in möglichst wenig Wasser löst und so lange mit Barythydratlösung versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Diesen lässt man absetzen, leitet etwas Kohlensäure in die klare Flüssigkeit, um den überflüssig zugesetzten Baryt und den aus dem Gypse freigewordenen Kalk zu fällen, kocht dann die Lösung einige Zeit, lässt absetzen und filtrirt. Die klare Kochsalzlösung dampft man ein, bis sich eine merkliche Menge Salz ausscheidet, dann füllt man die völlig gesättigte Lösung in eine Flasche, um sie, vor Staub geschützt, erkalten zu lassen. Auch aus reinem kohlensaurem Natrium und reiner Salzsäure kann man sich reines Kochsalz darstellen; die neutralisirte Lösung wird eingedampft, der Rückstand bis zum Verjagen der freien Säure erhitzt und dann zu einer gesättigten Lösung in Wasser gelöst.

Die gesättigte Kochsalzlösung enthält bei einer Temperatur von 10 bis 20°C. in 100 ccm 31·84 g Kochsalz (specifisches Gewicht 1·2043; Gehalt 26·428 Proc. Kochsalz, Liebig). Sie muss nun so weit mit Wasser verdünnt werden, dass 100 ccm der verdünnten Lösung 1·000 g Silber fällen. Dies ist der Fall, wenn in 100 ccm der Lösung 0·54166 g Kochsalz enthalten sind (Ag : NaCl = 108 : 58·5 = 1·000 : 0·54166). Es müssen daher 100 ccm der gesättigten Lösung mit 5778·23 ccm Wasser verdünnt werden, so dass 5878·23 ccm verdünnte Lösung entstehen (0·54166 : 100 = 31·84 : 5878·23).

Als Anhaltspunkt für die Bereitung der Kochsalzlösung durch Auflösen einer gewogenen Menge von Kochsalz, mag bemerkt werden, dass 100 g Kochsalz 18·4 kg (Liter) Wasser erfordern.

Es ist klar, dass man sich nicht damit begnügen darf, die Kochsalzlösung auf angegebene Weise darzustellen, sondern dass man sich durch einige Versuche überzeugen muss, ob sie genau von dem erforderlichen Gehalte ist, und dass man sie eventuell auf den richtigen Gehalt bringen muss. Man löst daher 1 g chemisch reinen Silbers in einem Schüttelglase (siehe unten) in 6 bis 8 ccm Salpetersäure von 30° B. (1·26 specifischem Gewichte), lässt in die Lösung, aus der Pipette, welche für die Proben benutzt wird, 100 ccm der Kochsalzlösung fliessen und schüttelt tüchtig durch. Die raschere oder langsamere Klärung der Flüssigkeit gibt dem Geübten wiederum zu erkennen, ob Silber oder Kochsalz im Ueberschusse vorhanden ist. Man prüft dann mit einer Zehntel-Kochsalzlösung oder einer Zehntel-Silberlösung auf die oben angegebene Weise, wie viel der Ueberschuss von dem einen oder anderen beträgt und verstärkt dadurch die Kochsalzlösung durch Zugabe von concentrirter Lösung, oder verdünnt sie durch Zusatz von Wasser.

Hat man die Correction ausgeführt, so wiederholt man den Versuch mit 1 g reinem Silber und 100 ccm der corrigirten Kochsalzlösung, corrigirt, wenn nöthig, abermals und dies so lange, bis die Lösung genau von der erforderlichen Concentration ist, bis sie die richtige Normal-Kochsalzlösung darstellt.

Da die Bereitung der Normal-Kochsalzlösung eine etwas mühsame Arbeit ist, so stellt man sich in den Münzen grössere Mengen davon für längeren Bedarf dar. Ein Schwefelsäureballon kann dazu dienen. Man bringt 50 l destillirtes Wasser in denselben, setzt 1 l der gesättigten Kochsalzlösung hinzu und spült die Literflasche, so wie den Trichter, mit $7^3/_4$ l Wasser nach, so dass $58^3/_4$ l = 58 750 ccm Lösung entstehen. Diese Lösung wird etwas stärker sein, als die Normallösung. Man prüft sie, wie oben angegeben. Angenommen, der Ueberschuss an Kochsalz nach der Fällung des Silbers habe 3·5 ccm Zehntel-Silberlösung bedurft, um beseitigt zu werden, so ist die Lösung so stark, dass 100 ccm derselben 1·0035 g Silber fällen. Es würden daher 99·651 ccm derselben 1·000 g Silber fällen und man muss also zu je 99·651 ccm der Lösung 0·349 ccm Wasser geben, um sie auf die richtige Concentration zu bringen, was auf die ganze Masse von 58·750 ccm der Lösung 205·8 ccm Wasser beträgt.

Zur Darstellung der Zehntel-Kochsalzlösung lässt man 100 ccm der Normallösung aus der Pipette in eine Literflasche fliessen und füllt diese bis zur Marke mit destillirtem Wasser.

Die Zehntel-Silberlösung bereitet man durch Auflösen von 1 g Feinsilber in etwa 7 ccm Salpetersäure von 1·26 specifischem Gewichte und Verdünnen der Lösung der Literflasche bis zur Marke.

Da man in den Münzen täglich eine grosse Anzahl von Versuchen zu machen hat, so ist es wichtig, Apparate zu gebrauchen, welche es gestatten, die Versuche möglichst rasch und genau auszuführen. Die von Gay-Lussac anfangs angewandte Einrichtung zum Füllen und Ablassen der Maasspipette ist die folgende.

Die Normal-Kochsalzlösung befindet sich in einem grossen Glasgefässe *V*, Fig. 214, das völlig geschlossen ist und in welches die Luft nur durch eine Mariotte'sche Röhre *uv* eindringen kann. An diesem Gefässe, welches hoch steht, ist die mit dem Hahne *r* versehene zweischenklige metallene Röhre *cde* befestigt. Die bei *c* eingekittete Glasröhre *cb* enthält ein Thermometer und an derselben ist bei *b* die Pipette *A* befestigt (Fig. 215 vergrössert), welche bis an eine Marke im oberen, engeren Theile 100 ccm der Normal-Kochsalzlösung fasst. Die metallene Fassung, wodurch die Pipette mit der Glasröhre verbunden ist, trägt die Hähne *r*' *r*'' und *s*. Der Hahn *r*'' dient zum Einlassen der Kochsalzlösung in die Pipette; der Hahs *r*', ein weitgebohrter Lufthahn, zum Entweichen der Luft aus der Pipette beim Einlassen; der Hahn *s*, ein sehr enger Lufthahn (oder eine Schraube) wird geöffnet, wenn nach dem Füllen der Pipette und nachdem die Hähne *r*'' und *r*' geschlossen sind, die Kochsalzlösung aus der Pipette in einem dünnen Strahle ausfliessen soll (siehe unten).

Fig. 214.

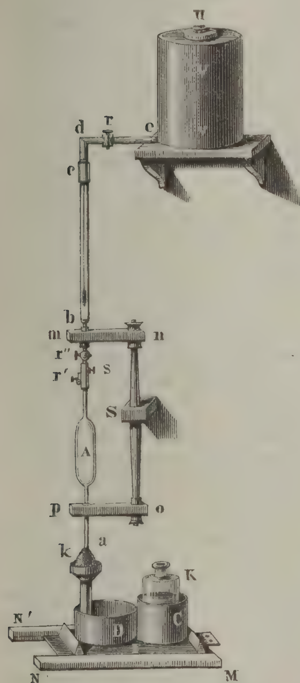
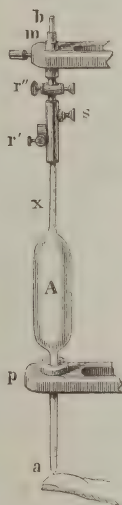


Fig. 215.



Diese Einrichtung hat später, zum Theil von Gay-Lussac selbst, manche Verbesserungen erfahren. Die Anwendung des grossen Reservoirs *V* für die Kochsalzlösung hat den Uebelstand, dass sich der Titre der Kochsalzlösung ändert, wenn das Reservoir mehr und mehr leer wird, indem dann Wasser aus der Lösung verdunstet, dessen Dunst sich über der Flüssigkeit, an der Wand des Reservoirs, verdichtet. Die Mariotte'sche Röhre *uv* hat den Uebelstand, dass aus derselben die Kochsalzlösung herausgedrängt wird, wenn sich in dem Reservoir die Luft über der Lösung durch Temperaturerhöhung ausdehnt. Die Berührung der Lösung mit der Metallröhre *cde* an dem Hahne *r* ist unzweckmässig, weil das Metall angegriffen wird. Dasselbe gilt für die metallene Fassung mit den Hähnen *r*'', *r*' und *s*.

Man benutzt deshalb jetzt anstatt des grösseren Reservoirs *V* eine kleinere dreihalsige Flasche. In die eine Oeffnung dieser Flasche ist ein Heber eingesetzt, dessen einer Schenkel bis auf den Boden der Flasche hinabreicht, dessen anderer, längerer Schenkel mit der Pipette *A* in Verbindung steht. Durch Röhren von vulcanisirtem Kautschuk wird die nöthige Beweglichkeit hergestellt. In der zweiten Oeffnung der Flasche steckt ein Thermometer, um die Temperatur der Kochsalzlösung zu erkennen. Auf der dritten Oeffnung endlich steckt ein Wasserverschluss, Fig. 216 und 217, welcher wie die Mariotte'sche Röhre Luft eindringen lässt, ohne die Nachtheile dieser Röhre zu haben. Die Flasche steht in einem grösseren Wasserbehälter, in welchem sie durch eine Vorrichtung festgehalten wird. Der Behälter ist mit einem Hahne zum Ablassen des Wassers versehen, wenn dies durch wärmeres oder kälteres ersetzt werden soll. Durch diese Vorrichtung ist es möglich, die Kochsalzlösung auf der Normaltemperatur, 15° C., zu erhalten.

Fig. 216.

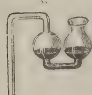


Fig. 217.

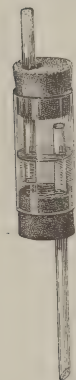
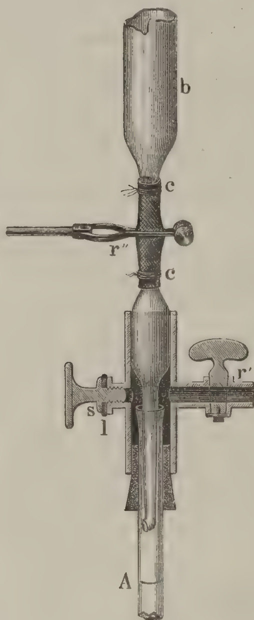


Fig. 218.



Die Verbindung des Hebers der dreihalsigen Flasche mit der Pipette zeigt Fig. 218. An der Stelle des Hahnes *r″* der älteren Einrichtung befindet sich die Kautschukröhre *cc* mit dem Quetschhahne *r″*, welcher in einer Biegung festgeklemmt ist und so festgehalten wird. Ein kurzes Stück Glasrohr, das oben in die Kautschukröhre passt, unten, in eine enge Röhre ausgezogen, in die Pipette *A* hineinreicht, ist in eine Messingfassung gekittet, welche bei *r′* den weiten Lufthahn, bei *s* eine Schraube trägt, die bei *l* auf eine Lederscheibe drückt und in deren Gewinde, der Achse entlang, ein feiner Schnitt eingefeilt ist, um sehr langsam Luft eindringen zu lassen, wenn man sie lüftet.

Der Schieber *I*, Fig. 214, welcher in dem Rahmen *MNN′* gleitet, trägt zwei Behälter *C* und *D* von Blech. Der Behälter *C* dient zur Aufnahme der Flasche *K* mit der zu prüfenden Silberlösung, er muss oben bis an den Hals der Flasche reichen, um das Licht möglichst abzuhalten; in dem Behälter *D* befindet sich das sogenannte Wischzeug, ein Träger, welcher oben einen mit Leinwand überzogenen Schwamm *k*, eine Art Tampon trägt.

Die cylindrischen, kurzhalsigen Flaschen *K*, in denen die Silberlösung bereitet wird (die Schüttelgläser), fassen 170 bis 200 ccm und sind mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehen, welche, um Verwechselungen zu verhüten, gleiche Nummern wie die Flaschen tragen. Man bringt die abgewogene Legirung, resp. das reine Silber, in ein solches Glas, lässt aus einer Pipette ungefähr 7 ccm Salpetersäure von 30° B. (1·26 specifischem

Gewicht) zufliessen, stellt es in ein Luftbad, aus welchem man es wieder nimmt, sobald die Entwickelung rother Dämpfe beginnt. Ist die Auflösung erfolgt, so kommt das Glas, zur Abkühlung, erst auf eine Unterlage von weichem Holze, dann in Wasser, um den Inhalt auf 15° C. zu bringen.

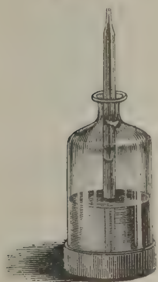
Die Art und Weise, wie mit dem Apparate operirt wird, bedarf nur weniger Worte der Erläuterung. Um die Maasspipette mit der Normal-Kochsalzlösung zu füllen, veschliesst man die untere Oeffnung der Pipette mit dem Finger (Fig. 215), öffnet den weiten Lufthahn *r'*, dann den Hahn oder Quetschhahn *r''* und lässt die Lösung einfliessen, bis sie über der Marke im Halse der Pipette steht. Nachdem man dann den Lufthahn geschlossen hat, kann der Finger von der Oeffnung entfernt werden.

Man schiebt nun den Schieber *I* so, dass das Wischzeug die Mündung *a* der Pipette berührt, öffnet dann vorsichtig den engen Lufthahn *s* (Fig. 214 und 215) oder die Schraube *s* (Fig. 218), lässt die Flüssigkeit aus der Pipette sehr langsam genau bis zur Marke abfliessen, nämlich so weit, dass der Meniscus diese eben berührt, und schliesst dann den Hahn oder die Schraube wieder. Das Wischzeug nimmt den letzten Tropfen der Flüssigkeit weg, welcher an der Ausflussöffnung der Pipette hängen bleiben würde.

Nunmehr schiebt man die Flasche mit der Silberlösung unter die Pipette, öffnet den weiten Lufthahn *r'* und lässt den Inhalt der Pipette in die Lösung fliessen. Der lezte Tropfen bleibt an der Oeffnung hängen, man lässt denselben unberücksichtigt, weil die Pipette so graduirt ist, dass die in vollem Strahle fliessende Menge der Normal-Kochsalzlösung genau 100 cm beträgt.

Man setzt hierauf den mit destillirtem Wasser genetzten Glasstöpsel auf die Flasche, bringt diese in eine Blechbüchse und schüttelt heftig, bis sich das Chlorsilber schnell ablagert und die darüber stehende Flüssigkeit völlig klar erscheint. Durch gelindes Schwenken spült man die oben am Glase hängenden Theilchen von Chlorsilber ab. Hierauf prüft man mit der Zehntel-Kochsalzlösung, eventuell mit der Zehntel-Silberlösung, wie es oben S. 1038 beschrieben ist. Diese Lösungen befinden sich in einer Flasche, in welcher eine in halbe Centimeter getheilte Röhrenpipette steht, Fig. 219. Während der Versuche muss das Chlorsilber möglichst gegen das Licht geschützt sein; die Flüssigkeit darf nur für einen Augenblick aus der Blechbüchse genommen werden, wenn man die Wirkung der zugesetzten Probeflüssigkeiten beobachten will.

Fig. 219.



Wegen der Volumenveränderung der Normal-Kochsalzlösung durch Temperaturveränderung kann dieselbe natürlich nur bei einer bestimmten Temperatur richtig, das heisst so beschaffen sein, dass der Inhalt der Pipette genau 1 g reines Silber fällt. Meistens wird die Lösung für die Temperatur von 15° C. titrirt und, wie oben gesagt, ist es am besten, sie auf dieser Temperatur zu erhalten. Mulder hat die folgende Corrections-Tabelle für abweichende Temperaturen entworfen. Nach dieser enthält eine Pipette voll Normal-Kochsalzlösung, welche bei 15° C. genau 1·000 g Silber fällt, bei den bemerkten Temperaturen so viel Kochsalz, dass sie so viel Milligrammen Silber, als die daneben stehenden Zahlen angegeben, mehr (+) oder weniger (—) fällt.

Temperatur	Milligramme	Temperatur	Milligramme
5⁰	+ 0·55	16⁰	— 0·125
6	0·5	17	0·25
7	0·5	18	0·4
8	0·45	19	0·55
9	0·45	20	0·7
10	0·4	21	0·9
11	0·4	22	1·1
12	0·3	23	1·3
13	0·25	24	1·525
14	0·125	25	1·75

Es ist nun noch der Einfluss vorhandener, anderer Metalle bei der Silberprobe auf nassem Wege zu besprechen. Das zu probirende Silber enthält bisweilen Quecksilber, Wismuth, Antimon, Zinn, Blei, Gold, Platin.

Sind Antimon, Zinn, Blei in geringer Menge vorhanden, so stören sie die Probe nicht. Ist die Menge des Zinns oder Bleies beträchtlich, so muss man die Legirung in concentrirter kochender Schwefelsäure auflösen. Das Zinn bleibt dann bei Zusatz der Kochsalzlösung gelöst und stört nicht. Ist gleichzeitig Gold vorhanden, so entsteht kein Goldpurpur, wie bei der Anwendung von Salpetersäure, der die Flüssigkeit trübt und deshalb die Probe beeinträchtigt (Levol[1]). Mascazzini[2]) wendet erst etwas Salpetersäure, dann Schwefelsäure an. Bei dem Vorhandensein von Blei ist es unangenehm, dass das Chlorsilber viel schwefelsaures Blei mit niederzureissen vermag. Ist die Menge des Antimons bedeutend, so setzt man der Lösung in Salpetersäure Weinsäure zu, ebenso bei Gegenwart von Wismuth, welches sonst basisches Chlorid bildet.

Quecksilber, selbst in geringer Menge, macht die Probe ungenau, weil Chlorsilber in einer Flüssigkeit, welche salpetersaures Quecksilberoxyd enthält, sehr löslich ist. Ein Zusatz von essigsaurem Natrium oder essigsaurem Ammonium zu der Salpetersäurelösung beseitigt den Uebelstand, es entsteht essigsaures Quecksilberoxyd, das nicht lösend auf Chlorsilber wirkt (Gay-Lussac, Levol). Macht man die Probe ohne Zusatz von Essigsäuresalz, so bildet sich, wenn etwas Kochsalzlösung im Ueberschusse vorhanden ist, Quecksilberchlorid, das dem Chlorsilber die Eigenschaft benimmt, sich am Lichte zu färben[3]).

Ist in der Legirung mehr als $^1/_6$ Gold oder Platin vorhanden, so muss man sie vor der Behandlung mit Salpetersäure mit mehr Silber legiren, weil sonst Silber bei dem Gold und Platin ungelöst bleibt. Bei dem Vorhandensein von Platin geht von diesem etwas in Lösung, dies stört indess nicht[4]).

---

[1]) Dingl. pol. J. **137**, 441. — [2]) Chem. Centr. 1857, 299. — [3]) J. pr. Chem. **38**, 177. — [4]) Ueber das Probiren im Allgemeinen siehe: Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, das Silber auf nassem Wege zu probiren;

Hydrostatische Probe. — Nach Karmarsch[1]) lässt sich bei geprägtem, gepresstem oder gehämmertem, überhaupt gleichmässig verdichtetem Silber der Feingehalt aus dem specifischen Gewichte berechnen. Die empirische Regel dazu ist die folgende: Man ziehe von dem ermittelten specifischen Gewichte die Zahl 8·814 ab, hänge dem Reste zwei Nullen an und dividire diese Zahl, welche jetzt als ganze Zahl gilt, durch 579. Der Quotient zeigt den Feingehalt in Gränen an. Das Gleiche besagt die Formel

$$t = \frac{g - 8{\cdot}814}{0{\cdot}00579},$$

worin t der Feingehalt in Gränen, g das specifische Gewicht der Legirung bedeutet. Soll der Feingehalt in Tausendtheilen ausgedrückt werden, so ist der Divisor 0·001667 statt 0·00579.

Es sei z. B. das gefundene specifische Gewicht 10·065, so ist zunächst: 10·065 — 8·814 = 1·251. Dann ist: $\frac{125100}{579} = 216$. Der Feingehalt ist 216 Grän = 12 Loth.

Noch besser stimmen die Rechnungsergebnisse mit der Capellenprobe bei Anwendung der neueren Formel $t = \frac{g - 8{\cdot}833}{0{\cdot}00572}$, wenn der Gehalt in Grän, $t = \frac{g - 8{\cdot}833}{0{\cdot}0016474}$, wenn der Gehalt in Tausendtheilen gefunden werden soll. Bei Legirungen von 375 bis 875 Tausendsteln ist die Probe am zutreffendsten, jedoch unanwendbar für Silberguss und wenig bearbeitetes Silber.

Die Legirungen aus Silber und Kupfer besitzen nach Karmarsch ein geringeres specifisches Gewicht, als das aus dem Gehalte berechnete, es findet also bei dem Legiren eine Vergrösserung des Volumens statt. Dieselbe beträgt 1/3 Procent bei 13löthigem, 1/6 Procent bei 11löthigem, 1/4 Procent bei 9löthigem Silber.

Das specifische Gewicht des Silbers von verschiedenem Feingehalte ergab sich bei geprägtem Metalle:

Gehalt	Specifisches Gewicht
0·993 . . .	10·458 bis 10·539
0·923 . . .	10·345 „ 10·374
0·900 . . .	10·271 „ 10·317
0·868 . . .	10·250 „ 10·265
0·833 . . .	10·189 „ 10·237
0·812 . . .	10·172 „ 10·178
0·750 . . .	10·050 „ 10·100
0·687 . . .	9·974 „ 9·976
0·583 . . .	9·744 „ 9·810

---

von Liebig übersetzt. Braunschweig Vieweg. — Die Probirkunst, nach Chaudet: L'art d'essayer, von Hartmann. Weimar, Voigt. — Mulder, die Silberprobirmethode, deutsch von Grimm. Leipzig, 1859. — Chemisches Handwörterb., Artik.: Abtreiben; Silber, Erkennung u. Bestimmung, v. Varrentrapp.

[1]) J. pr. Chem. 43, 193 u. f.

und bei ungeprägtem Metalle:

Gehalt		Specifisches Gewicht		
0·993	gewalztes Blech	10·523	bis	10·534
„	Draht	10·422		
0·875	Blech	10·215		
„	Draht	10·288		
0·812	gegossen	9·931		
„	gehämmert	10·146		
„	Blech	10·160	„	10·170
0·750	gegossen	9·861		
„	Blech	10·000	„	10·073
„	gehämmert	10·024	„	10·055
„	Draht	10·003		
0·687	gegossen	9·858		
„	Blech	9·941	„	9·971
0·625	Blech	9·802	„	9·824
„	Draht	9·858		
0·562	gegossen	9·634		
„	Blech	9·735	„	9·761
0·514	gegossen	9·422	„	9·440
„	Blech	9·528	„	9·670

Das Versilbern.

Metalle, wie Kupfer, Messing, Neusilber u. s. w., werden versilbert, um ihnen die schöne Farbe des Silbers zu geben. Man unterscheidet: die Versilberung im Feuer, die kalte Versilberung, die nasse Versilberung, die galvanische Versilberung und die Versilberung durch Plattiren.

Im Feuer versilbert man mittelst Silberamalgam, das man durch Auflösen von erhitztem reinem Silber in erwärmtem Quecksilber und Auspressen des flüssigen, silberhaltigen Quecksilbers aus dem breiigen Amalgame darstellt. Man trägt das Amalgam auf die gehörig gereinigten und gebeizten Gegenstände mittelst einer messingenen Kratzbürste auf, welche man zuerst in eine verdünnte Lösung von Quecksilber in Salpetersäure taucht und dann auf das Amalgam drückt, damit etwas von diesem daran haften bleibt. Nach dem Auftragen des Amalgams erhitzt man die Gegenstände zum Austreiben des Quecksilbers bis zum Rothglühen. Durch Wiederholung der Operation lässt sich die Silberschicht verstärken. Die so versilberten Gegenstände sind matt; sollen sie glänzend werden, so muss man sie poliren (siehe Vergolden). Anstatt des Silberamalgams benutzt man auch ein Gemenge von 1 Thl. durch Kupfer gefälltem Silber, 4 Thln. Salmiak, 4 Thln. Kochsalz und $1/4$ Thl. Quecksilbersublimat, das man, mit Wasser zu einem Breie angerührt, auf das sorgfältig gebeizte und mit Weinstein und Kochsalz abgeriebene Metall aufreibt, wodurch dies einen Ueberzug von Silberamalgam erhält. — Für Knöpfe wird ein Teig aus 48 Thln. Kochsalz, 48 Thln. Zinkvitriol, 1 Thl. Quecksilbersublimat und 2 Thln. Chlorsilber empfohlen.

Zur sogenannten kalten Versilberung werden die sorgfältig gereinigten Metallflächen, z. B. Barometer- und Thermometerscalen, messingene

Kreistheilungen u. s. w. mit einem Gemenge aus 1 Thl. frisch gefälltem Chlorsilber, 1 Thl. Kochsalz, 3 Thln. gereinigter Pottasche, $^2/_3$ bis 1 Thl. Schlämmkreide feucht eingerieben. — Stein[1]) empfiehlt, ein Gemisch von 1 Thl. salpetersaurem Silber und 3 Thln. Cyankalium mit Wasser zu einem dicklichen Brei anzurühren und diesen mit wollenen Läppchen aufzureiben. — Varrentrapp empfiehlt als vorzüglicher eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in Cyankaliumlösung, der man noch eben soviel Cyankaliumlösung, und dann ihr gleiches oder doppeltes Volumen starken Spiritus zugesetzt hat. Man rührt mit dieser Flüssigkeit Schlämmkreide zu einem dünnen Breie an, den man mit Wolle oder Leder reichlich und schnell auf die zu versilbernden Gegenstände einreibt. — Nach Thiede (Uhrmacher in Berlin) erhalten die Uhrzifferblätter dadurch eine schöne matte, weisse, körnige Versilberung, wenn man mit Kupfer gefälltes Silber, mit einer Mischung aus gleichen Theilen zerriebenem Kochsalz und Weinstein, mit den Fingern auf die gut gereinigten Kupfer- oder Bronzeplatten aufreibt. — Die Mischungen zu kalter Versilberung, so namentlich die von Varrentrapp, eignen sich auch vortrefflich zum Putzen versilberter Gegenstände, um die Stellen, wo das Silber durch den Gebrauch abgegangen ist, wieder zu decken. Otto wendet dazu Schlämmkreide an, die mit der Versilberungsflüssigkeit für die galvanische Versilberung angerieben ist.

Zur sogenannten nassen Versilberung (Silbersud) siedet man die mit Salpetersäure gebeizten Metalle (Messing, Bronze, Kupfer) mit der Lösung eines Gemenges von 1 Thl. Clorsilber, 16 Thln. Kochsalz und 16 Thln. gereinigtem Weinstein ungefähr $^1/_4$ Stunde lang in einem irdenen oder emaillirten gusseisernen Gefässe. Die Versilberung ist schön, aber dünn. Auch die erwärmte Lösung eines Silbersalzes in einer Lösung von schwefligsaurem Natrium kann zur nassen Versilberung dienen, sowie für Kupfer eine Lösung von Chlorsilber in starker Kochsalzlösung.

Zur galvanischen Versilberung werden die bei Kupfer S. 960 u. f. beschriebenen galvanischen Batterien mit einer besonderen Zersetzungszelle benutzt, namentlich die Batterien von Meidinger, Daniell und Bunsen oder dynamoelektrische Maschinen. Als Zersetzungszelle dienen Gefässe von Porcellan oder von emaillirtem Gusseisen. In diese kommt die Versilberungsflüssigkeit. Der zu versilbernde Gegenstand wird an dem Zinkpoldrahte (der Kathode) befestigt; ein Platinblech oder Silberblech an dem anderen Poldrahte (der Anode). Die Poldrähte (Leitungsdrähte) dürfen nicht zu dünn, auch nicht unnöthig lang genommen werden; sie sind geglühte Kupferdrähte, (auch versilbert) oder Drahtseile.

Zur Darstellung geeigneter Versilberungsflüssigkeiten sind ausserordentlich viele Vorschriften gegeben worden. Meistentheils sind es Lösungen von Cyansilber in Cyankalium, also Lösungen von Cyansilberkalium.

Elsner empfiehlt, gewöhnliches legirtes Silber in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu verdünnen, aus derselben durch Kochsalz Chlorsilber zu fällen, dies gut auszuwaschen und nass in einer Lösung von Cyankalium aufzulösen. — Oder man löst salpetersaures Silber (Höllenstein) in Regenwasser, und setzt zu der Lösung eine concentrirte Lösung von Cyan-

[1]) Dingl. pol. J. 106, 75.

kalium hinzu, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von Cyansilber völlig wieder gelöst hat, wonach man filtrirt. Besser ist es, anfangs nur so viel Cyankalium anzuwenden, als zur Fällung von Cyansilber erforderlich ist, und den nassen ausgewaschenen Niederschlag in Cyankaliumlösung zu lösen, um die Salpetersäure zu beseitigen.

Wenn man zur Darstellung dieser Versilberungsflüssigkeiten ein nach Liebig's Vorschrift dargestelltes Cyankalium anwendet (S. 220), welches cyansaures Kalium enthält, so ist es rathsam, die Flüssigkeit bis zur Zersetzung dieses Salzes zu kochen, das heisst so lange, bis die Entwickelung von Ammoniak aufhört. Es ist deshalb besser, das Cyankalium für unseren Zweck durch Schmelzen von Blutlaugensalz ohne Zusatz von kohlensaurem Kalium darzustellen. Eine Lösung von krystallisirtem Cyansilberkalium (S. 1010) versilbert mit Silberanode nicht, weil sich diese mit einer Schicht Cyansilber überzieht, wohl aber, wenn sie mit Cyankalium vermischt ist, wodurch das Cyansilber gelöst wird.

Ob die Versilberung glänzend oder matt erhalten wird, hängt von der Stärke der Versilberungsflüssigkeit ab; ist diese concentrirt, so gibt sie matte Versilberung, ist sie verdünnt, glänzende Versilberung. Eine Lösung von 1 Loth salpetersaurem Silber in 1 bis 2 Pfund Wasser mit der erforderlichen Menge Cyankaliumlösung versetzt (siehe oben), gibt z. B. eine matte Versilberung, während bei Anwendung von $2^1/_2$ bis 4 Pfund Wasser eine glänzende Versilberung erhalten wird. Sehr interessant und bemerkenswerth ist die Beobachtung Elkington's, dass ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu der Silberlösung die Versilberung glänzend macht. Es versteht sich von selbst, dass die Gegenstände um so stärker versilbert werden, je länger sie in der Silberlösung bleiben. Sollen sie das schöne Matt behalten, so muss man sie, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen sind, erst mit Regenwasser gut abspülen, dann einige Minuten in kochendes Regenwasser hängen, hierauf an der Luft abtrocknen lassen. Die matt versilberten Gegenstände lassen sich poliren und man kann auf denselben mit dem Polirstahle Zeichnungen hervorbringen oder einzelne Stellen damit poliren.

Die zu versilbernden Gegenstände müssen natürlich auf das Sorgfältigste gereinigt sein, frei von jedem Hauche von Fett, Oxyd u. s. w. Man fasst sie mit kleinen Zangen an und hebt sie mit hakenförmigen Drähten aus. Sollen sie mit den Fingern gefasst werden, so müssen diese stets stark genetzt sein. Von Zeit zu Zeit müssen die Gegenstände aus der Versilberungsflüssigkeit genommen werden, um zu sehen, ob sie nicht fleckig sind; sollten sie es sein, so muss man die fleckigen Stellen mit Weinsteinpulver abputzen, auch wohl mittelst einer Kratzbürste reinigen.

Sollen mehrere kleine Gegenstände auf einmal versilbert werden, so dürfen diese nicht übereinander gelegt werden. Man legt sie zweckmässig auf einen Rost von Metalldraht. Dieser versilbert sich, aber das Silber kann leicht wieder gewonnen werden (siehe unten).

Sollen Gegenstände nur theilweise versilbert werden, so müssen die Theile, welche unversilbert bleiben sollen, einen Deckgrund erhalten. Elsner empfiehlt, 2 Thle. Asphalt und 1 Thl. gepulverten Mastix zusammenzuschmelzen und diese Masse für den Gebrauch mit soviel Terpentinöl zu erwärmen, dass eine dünnflüssige Masse entsteht, welche mittelst eines Pinsels aufgetragen werden kann. Nach erfolgter Versilberung entfernt

man den Deckgrund durch Bürsten, Terpentinöl und Spiritus. — Wenn man das Innere hohler Gegenstände versilbern will, so kann man das Decken umgehen, indem man dieselben selbst als Zersetzungszelle benutzt, oder im Innern mittelst einer Blase eine einfache Becquerell'sche constante Kette construirt. Man giesst gesättigte Kochsalzlösung in eine Blase, hängt an einem Kupferdrahte ein Zinkblech in dieselbe, bindet sie zu, hängt nun die Blase frei in die Versilberungsflüssigkeit, welche sich in dem zu versilbernden hohlen Raume des Gefässes befindet, und wickelt das aus der Blase heraustretende Ende des Kupferdrahtes aussen um das Gefäss.

Mit den erwähnten Versilberungsflüssigkeiten lassen sich Neusilber, Messing, Bronze und Platin ohne Weiteres versilbern. Zinn und Zink müssen zuvor verkupfert werden, auch Stahl und Eisen werden am besten vorher erst galvanisch verkupfert, wozu man zweckmässig eine Lösung von Kaliumkupfercyanür anwendet (S. 963). Bisweilen reicht schon Eintauchen in sehr verdünnte Kupfervitriollösung aus. — Man kann auch den Stahl und das Eisen durch Eintauchen in ein schwaches Bad von salpetersaurem Quecksilber und Silber mit einer dünnen Silberschicht überziehen und ihn dann galvanisch versilbern. Die genannten Metalle überziehen sich in der Lösung mit einem schwarzen pulverigen Ueberzuge, den man durch Abreiben mittelst eines Leinwandläppchens und Kalilauge entfernt. Namentlich bei Zink und Eisen muss eine gründliche Reinigung von den anhängenden Oxyden vorgenommen werden. Man setzt den Beizflüssigkeiten (verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure) einige organische Substanzen zu, z. B. ein wenig Steinkohlentheer oder dessen Oel oder Holzessig, dadurch erreicht man, dass die Metalle selbst nicht angegriffen werden. Elsner empfiehlt, das Eisen durch einen Kupferdraht mit einem Stücke Zink zu verbinden — man umwickelt beide Metalle mit dem Kupferdrahte — und dann in verdünnte Schwefelsäure zu legen (1 : 16 oder 1 : 20), die Oberfläche wird dann oft schon nach einer Viertelstunde blank. Bei sehr rostigen Gegenständen dauert die Reinigung länger, und man muss dann noch mechanische Reinigung mit grobem Sande zu Hülfe nehmen.

Hat man längere Zeit mit der Silberlösung gearbeitet, so setzt man derselben wieder etwas salpetersaures Silber und Cyankalium zu.

Wegen der grossen Giftigkeit des Cyankaliums hat man sich bemüht, Versilberungsflüssigkeiten ohne Cyankalium darzustellen. Man kann z. B. das Cyansilber in Kochsalzlösung lösen. Die filtrirte Lösung versilbert schon kalt sehr gut.

Hoffmann löst 3 Thle. salpetersaures Silber in einer Lösung von 7·5 Thln. geschmolzenem Blutlaugensalz (Cyankalium) in 200 Thln. Regenwasser, kocht, gibt noch 500 Thle. Wasser hinzu, kocht nochmals auf und filtrirt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Silber in schwefligsaurem Natrium, in verdünntem Zustande angewandt, soll ebenfalls gute Resultate geben. Man muss bei deren Anwendung die zu versilbernden Gegenstände von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit nehmen und sie mit Weinsteinpulver abputzen. Die Flüssigkeit trübt sich während der Einwirkung des galvanischen Stromes, von sich ausscheidendem metallischem Silber und schwerlöslichem schwefelsaurem Silber, die Trübung ist aber nicht hinderlich,

da sich, bei gutem Gange der Operation, fortwährend die Silberanode auflöst. Man löst den Niederschlag, wenn er sich anhäuft, in Salpetersäure und fällt aus der Lösung wiederum kohlensaures Silber, das zu einer neuen Operation dient. — Anstatt des kohlensauren Silbers können auch Silberoxyd oder Chlorsilber genommen werden, und anstatt des schwefligsauren Alkalis kann man unterschwefligsaures Alkali anwenden. Im Allgemeinen enthalten also diese Versilberungsflüssigkeiten Doppelsalze von schwefligsaurem Alkali und schwefligsaurem Silber oder von unterschwefligsaurem Alkali und unterschwefligsaurem Silber (S. 998 u. f.).

Die einfachste Art der galvanischen Versilberung ist die sogenannte Versilberung durch Contact, wobei man die zu versilbernden Metalle in der Versilberungsflüssigkeit nur mit Zink berührt, um sie negativer zu machen. Bisweilen erfolgt die Versilberung ohne Weiteres und sie wird dann eigentlich eine Versilberung auf nassem Wege. Es ist dahin zu sehen, dass das Zink, womit man die Gegenstände in der Flüssigkeit berührt, vollkommen metallglänzend sei, man muss deshalb den Ueberzug, der sich darauf bildet, sehr oft entfernen.

Frankenstein benutzt für diese Versilberung eine Flüssigkeit, welche durch Auflösen von feuchtem Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit, Vermischen dieser Lösung mit einer Lösung von Cyankalium, kohlensaurem Natrium und Kochsalz und Kochen des Gemisches erhalten wird. — Fehling sagt, dass die gewöhnlichen Versilberungsflüssigkeiten anwendbar seien, wenn man denselben Kochsalz zusetze, auf 1 Pfund etwa 6 Loth. — Böttger empfiehlt eine Lösung aus unterschwefligsaurem Silber und gibt an, dass in derselben namentlich Stahl und Eisen durch blosses Eintauchen versilbert werden können. Für Kupfer und Messing wird eine Lösung von 2 Thln. unterschwefligsaurem Silber und 1 Thl. Salmiak genommen. Zur Darstellung des unterschwefligsauren Silbers löst man salpetersaures Silber in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, vermischt diese Lösung mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und gibt Alkohol zu, wodurch das Salz niederfällt. Man wäscht es mit Alkohol aus. Es schmeckt zuckersüss, ist trocken beständig, wird aber in Lösung leicht zersetzt.

Um von versilberten Gegenständen das Silber wieder abzuziehen, ist nichts weiter nöthig, als umgekehrt zu verfahren wie bei dem Versilbern, hat man dieselben nämlich nur an den Kupferpoldraht zu befestigen und in die Versilberungsflüssigkeit zu bringen. Endet nun der Zinkpoldraht in ein Silberblech, so setzt sich auf diesem das Silber ab, welches sich von den versilberten Gegenständen auflöst. Erwärmung befördert den Process bedeutend.

Die Abscheidung des Silbers aus einer lange gebrauchten und deshalb zu erneuernden Versilberungsflüssigkeit ist bei Anwendung einer Batterie ebenfalls eine sehr einfache Sache. Man verbindet mit dem Zinkpole der Batterie ein Silberblech, mit dem Kupferpole ein Platinblech und nähert die beiden Bleche einander bis auf etwa einen Zoll in der auf ungefähr 50^0 R. erwärmten Flüssigkeit. Es wird alles Silber auf das Silberblech niedergeschlagen.

Soll eine Abscheidung ohne Batterie bewerkstelligt werden, so geschieht dies am einfachsten, indem man das Silber als Schwefelsilber durch Schwefelleberlösung aus der Flüssigkeit fällt. Aus dem Schwefel-

silber lässt sich dann durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure eine Silberlösung darstellen, um daraus Chlorsilber zu fällen. — Kocht man die Versilberungsflüssigkeit unter Zusatz von Salzsäure, so wird allmälig alles Silber daraus als Chlorsilber gefällt. Die Operation muss im Freien oder unter einem gut ziehenden Rauchfange ausgeführt werden, weil sich die giftige Blausäure entwickelt. — Dampft man die Flüssigkeit ein, und schmilzt man den Rückstand mit etwas Salpeter, den man nach und nach zusetzt, oder mit Bleiglätte, so resultirt im ersten Falle metallisches Silber, im letzteren silberhaltiges Blei.

Silberplattirung ist Versilbern durch Auflegen einer dünnen Silberplatte auf eine stärkere Kupferplatte. Man macht die Oberfläche einer Kupferplatte durch Kratzen und Bürsten vollkommen rein, versilbert dieselbe kalt, indem man sie z. B. mit einer Lösung von salpetersaurem Silber bestreicht, sorgfältig abwischt und trocknet, legt dann eine Silberplatte von gleicher Grösse darauf, presst die glühend gemachten Platten durch einen Schlag heftig zusammen und streckt sie glühend durch ein Walzwerk aus. Die beiden Metalle haften dann so fest aufeinander, dass sie mechanisch nicht getrennt werden können. Die Kupferplatte wird 10 bis 40 Mal stärker genommen als die Silberplatte, so dass sich also die Stärke der Silberschicht zur Stärke der Kupferschicht in den plattirten Waaren wie 1 : 10 bis 1 : 40 verhält, gewöhnlich wie 1 : 20. So schön solche Waaren auch anfangs erscheinen, beim Gebrauche und Putzen kommt bald, namentlich an den Kanten, das rothe Kupfer zum Vorschein und sie haben dann so gut wie keinen Werth, das darauf gebrachte Silber kann als verloren betrachtet werden. Man erhält die Gegenstände länger ansehnlich, wenn man sich zum Putzen der oben (Seite 1047) erwähnten Mischungen für die kalte oder galvanische Versilberung bedient. Plattirtes Neusilber oder galvanisch versilbertes Neusilber hat mit Recht das plattirte Kupfer fast vollständig verdrängt.

Versilbern von Glas. — Es ist schon lange bekannt, dass aus gewissen Silberlösungen das Silber durch reducirende organische Substanzen auf Glas so niedergeschlagen wird, dass es durch das Glas hindurch gesehen, als glänzender Ueberzug erscheint, einen Silberspiegel bildet. Es war Drayton, welcher zuerst empfahl, den gewöhnlichen, aus Zinnamalgam bestehenden Spiegelbelag durch einen solchen Silberbelag zu ersetzen, um schönere Spiegel zu erhalten und das für die Arbeiter so schädliche Quecksilber zu beseitigen. Nach ihm haben sich viele Andere mit dem Gegenstande beschäftigt, vorzüglich auch Liebig[1]), und das Verfahren ist auch angewandt worden auf Hohlglas. Gewöhnlich wird eine Silberlösung benutzt, zu der man so viel Ammoniakflüssigkeit gegeben hat, als erforderlich ist, um den dadurch entstandenen Niederschlag eben wieder aufzulösen. Als reducirende Substanzen dienen gewisse ätherische Oele (aldehydhaltige), Gerbestoff, alkalische Lösungen von reducirendem Zucker (Traubenzucker, Milchzucker) oder von Schiessbaumwolle, auch Weinsäure. Man mischt die Lösungen der reducirenden Substanzen der Silberlösung unmittelbar vor der Operation zu, giesst das Gemisch in das Glas oder

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 257.

auf das Glas, oder legt das Glas ein und erwärmt auf ungefähr 60° C. Die sorgfältigste Reinigung des Glases muss der Versilberung vorangehen. Durch Ueberziehen des Silberniederschlages mit einer Oelfarbe aus Firniss und Mennige, oder durch einen galvanoplatischen Kupferniederschlag auf denselben kann er geschützt werden.

Weber empfiehlt vor Allem, eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber mit Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden des Niederschlages zu versetzen, dann einige Tropfen Weinsäurelösung zuzugeben, bis sich ein Niederschlag zeigt. — Petitjean übergiesst 315 g salpetersaures Silber mit 180 g Ammoniakflüssigkeit, löst die beim Erkalten entstehenden Krystalle von salpetersaurem Silber-Ammoniak in 1560 g destillirtem Wasser, filtrirt die Lösung, gibt zu ihr 35 g Weinsäure, in dem Vierfachen Wassers gelöst, dann noch 7·5 Liter Wasser, giesst die Lösung von dem ausgeschiedenen weinsauren Silber ab, giesst auf dies noch 8·5 bis 10 Liter Wasser, schüttelt, giesst ab, vermischt die Lösungen und verdünnt sie noch mit 2·5 Liter Wasser. Mit dieser Lösung wird das zu versilbernde Glas übergossen (oder sie wird in das Glas gegossen), und in einem eisernen Kasten im Wasserbade auf 66° C. 10 bis 20 Minuten erwärmt. Man giesst dann die Flüssigkeit ab und eine zweite Silberlösung auf, welche doppelt so viel Weinsäure als die erste enthält. Nach 20 Minuten höchstens ist die Ablagerung hinreichend stark. Aehnlich ist die von Brossette angewandte Flüssigkeit, sie besteht aus 500 g Wasser, 100 g salpetersaurem Silber, 60 g Ammoniakflüssigkeit von 0·87 bis 0·88 specifischem Gewichte, und 7·5 g Weinsäure, aufgelöst in 30 g Wasser. Die zweite Flüssigkeit enthält doppelt so viel Weinsäure. — Löwe und Becker wenden Traubenzucker oder Milchzucker als reducirende Substanzen an. Nach Letzterem werden 2 Thle. gebrannter Kalk und 5 Thle. Traubenzucker oder Milchzucker in 550 Thln. Wasser gelöst, die Lösung wird rasch filtrirt und längere Zeit stehen gelassen. Mit dieser Lösung wird eine Silberlösung aus 20 Thln. salpetersaurem Silber und 656 Thln. Wasser zu gleichem Volumen vermischt und so viel Ammoniakflüssigkeit zugegeben, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. — Liebig löst 10 g salpetersaures Silber in 200 g Wasser, gibt so viel Ammoniakflüssigkeit hinzu, als zur Lösung des entstehenden Niederschlages eben erforderlich ist, setzt dann 450 ccm völlig reine (chlorfreie) Natronlauge von 1·035 hinzu, beseitigt den etwa entstehenden schwarzbraunen Niederschlag durch einige Tropfen Ammoniak und tropft dann verdünnte Silberlösung hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, damit keine Spur von freiem Ammoniak vorhanden bleibe. Dieser Silberlösung mischt man dann $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Vol. einer Lösung von Milchzucker in 10 Thln. Wasser bei (siehe übrigens bei Glas) [1]).

Versilbern organischer Stoffe. — Mit der oben von Becker zum Versilbern von Glas angewandten Flüssigkeit lassen sich nach demselben auch Seide, Wolle, Haare, Leinen, Baumwolle versilbern. Sie werden vollständig gereinigt, in eine gesättigte Lösung von Gallussäure kurze Zeit eingetaucht, dann nach dem Abtropfen, eine Secunde lang in eine Silberlösung aus 2 Thln. salpetersaurem Silber und 100 Thln. Wasser,

---

[1]) Was über Versilbern von Glas veröffentlicht ist, findet sich in Dingler's pol. J.; auch in Elsner's Mittheilungen und Wagner's Jahresbericht.

worauf man wieder abtropfen lässt. Das abwechselnde Eintauchen wird fortgesetzt, bis die anfangs schwarze Farbe in die helle Silberfarbe übergegangen ist, dann wird der Stoff in die erwähnte Versilberungsflüssigkeit getaucht, bis vollständige Versilberung erfolgt ist. Zuletzt siedet man ihn weiss, mit einer Lösung von Weinstein, wäscht und trocknet ihn. Bein, Elfenbein, Horn, Holz, Leder u. s. w. werden mit den erst genannten Flüssigkeiten abwechselnd bestrichen, dann in die Versilberungsflüssigkeit gebracht.

Quecksilber.

Literatur: Zaboada, J. phys. **60**, 378. — Foucroy, J. des Mines. **10**, 388. — Foucroy und Thénard, J. de. l'ecole pol. **6**, 312. — Fr. Hildebrandt, Chemische und mineralogische Geschichte des Quecksilbers, Braunschweig 1793. — Braamcamp und Siqueira-Oliva, Ann. chim. **54**, 117. — A. Gehl, J. **5**, 638. — Proust, J. phys. **81**, 321. — Donavan, Ann. Phil. **14**, 241 und 321; Schw. J. **28**, 259. — J. Davy, Phil. Transact. 1822, 357. — Pol. Boullay, Ann. chim. phys. **34**, 345. — v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **17**, 265; **19**, 336. — C. G. Mitscherlich, Pogg. Ann. **9**, 387; **16**, 41. — H. Rose, Pogg. Ann. **13**, 59; **40**, 75; **51**, 117. — Kane, Ann. chim. phys. **72**, 215.

Zeichen: Hg (Hydrargyrum). — Atomgewicht = 200. — Moleculargewicht ebenfalls = 200.

Das Quecksilber, das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Es gehört zu den nicht eben häufig vorkommenden und nicht sehr verbreiteten Metallen. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke Europas sind zu Idria in Illyrien und zu Almadén in Spanien, minder ausgedehnte zu Horzowiz in Böhmen und zu Landsberg im bayerischen Rheinkreise. Peru, China und neuerlichst namentlich Californien liefern bedeutende Mengen von Quecksilber, und früher wurde es auch in Mexico in sehr namhafter Menge gewonnen.

Das Metall findet sich, jedoch nur sparsam, gediegen (Jungfernquecksilber) als grössere oder kleinere Tröpfchen, eingesprengt in Quecksilbererze oder in das, die Quecksilbererze begleitende Gestein. Interessant ist das, indess nicht ausgedehnte Vorkommen in einem sandigen Lehme bei Lüneburg.

Das wichtigste Quecksilbererz ist der Zinnober, das Schwefelquecksilber, HgS. Er kommt krystallisirt in Rhomboëdern, häufiger aber derb, feinkörnig, zartfaserig, eingesprengt oder als Anflug, vorzüglich auf Lagern im Grauwackengebirge und im Sandstein des Uebergangsgebirges, ferner im jüngeren Uebergangskalke (Idria) und im Gebirge des Todtliegenden, begleitet von Kalkspath, Quarz u. s. w., seltener auf Gängen vor, begleitet von Schwefelkies, Eisenspath u. s. w. Er ist das wichtigste Material zur Gewinnung des Quecksilbers, in Idria, Almadén, Neu-Almadén (Californien) und auch auf Corsica ist ein bedeutendes Lager gefunden worden. Häufig ist der Zinnober sehr innig mit der Bergart gemengt, oder was dasselbe ist, ist die Bergart vom Zinnober durchdrungen. So ist das Quecksilberlebererz, welches zu Idria vorkommt, von Zinnober durchdrungener bituminöser Mergel; ein ähnliches, reicheres Erz wird Stahlerz genannt, und die Ziegelerze sind von Zinnober durchdrungene Schiefer oder Sandsteine.

Zu den sehr seltenen Quecksilbererzen gehören: das Amalgam von Quecksilber und Silber, das Quecksilberhornerz (Quecksilberchlorür

Hg_2Cl_2), und das Selenquecksilber. In Ungarn gewinnt man Quecksilber aus Fahlerzen.

Das gediegene Quecksilber kann, nach mechanischer Reinigung, das heisst nach dem Durchpressen durch Leder, in den Handel gebracht werden. Bei Weitem die grössere Menge des in den Handel kommenden Quecksilbers wird aber, wie schon gesagt, aus dem Zinnober gewonnen. Man erhitzt dazu den Zinnober (das zinnoberhaltige Erz) in einem Ofen, unter Luftzutritt, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und das Quecksilber verdampft; man condensirt die Quecksilberdämpfe auf geeignete Weise (Idria, Almadén). — Oder man destillirt den Zinnober unter Zusatz von Kalk, wobei Schwefelcalcium und schwefelsaures Calcium gebildet werden (Rheinbayern), oder unter Zusatz von Eisenhammerschlag, wobei Schwefeleisen und schweflige Säure entstehen.

Fig. 220.

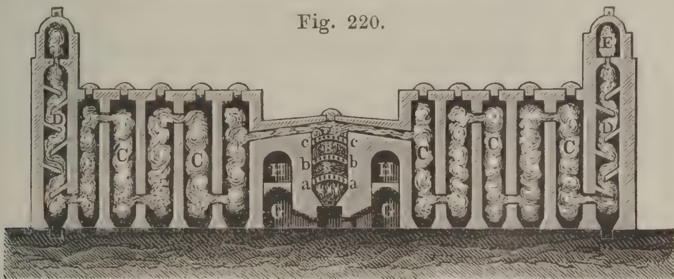


Fig. 221.

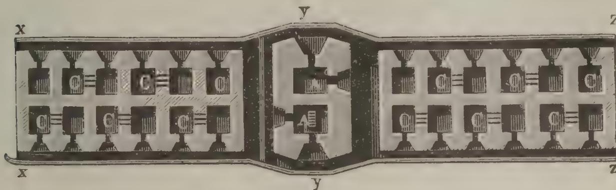
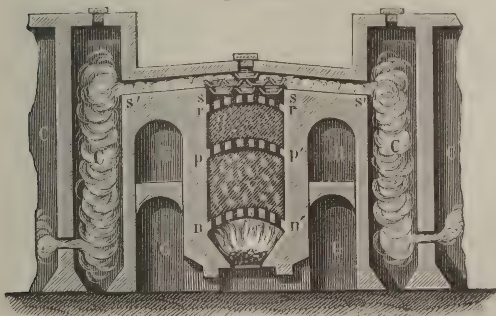


Fig. 220 und 221 geben eine Ansicht von den in Idria benutzten älteren Quecksilberöfen. Sie bestehen aus den Röstöfen *AA*, *BB* und den zu beiden Seiten befindlichen Condensationskammern *CC*... und *DD*. Fig. 222 zeigt den Röstofen und die unmittelbar daran stossenden Condensationskammern im weniger verkleinerten Maassstabe. Die grossen Erzstücke werden auf das unterste durchbrochene Gewölbe *nn'* gebracht, so dass der Raum *V* damit ganz angefüllt ist; auf das zweite Gewölbe *pp'* kommen die kleineren Erzstücke, auf das dritte endlich stellt man Schalen mit dem pulverigen Erze und dem quecksilberhaltigen Staube und Ab-

Fig. 222.



fällen von früherer Arbeit. Sobald der Ofen beschickt ist, zündet man auf dem Roste unter dem Gewölbe Feuer an und steigert die Temperatur allmälig, bis zur vollständigen Verjagung der Feuchtigkeit. Dann lässt man durch kleine Canäle, welche von den Räumen *G* und *H* ausgehen (Fig. 222), Luft zu dem Erze treten, durch welche die Verbrennung des Schwefels erfolgt.

Die Quecksilberdämpfe und schweflige Säure gelangen in die Condensationskammern *C C*..., welche abwechselnd unten und oben mit einander in Verbindung stehen.

Das Quecksilber verdichtet sich zum grössten Theile in den drei ersten Kammern; es fliesst aus diesen, von der geneigten, aus Lehm gestampften Sohle in die Rinnen *x*, *y*, *z* (Fig. 221), welche es in das Sammelreservoir führen.

In den späteren Kammern verdichtet sich viel Wasser und wenig mit Russ gemengtes Quecksilber, das sich in besonderen Vertiefungen (Capellen) dieser Kammern ansammelt.

Um in den letzten Kammern *D* die Condensation vollständig zu machen, befinden sich in denselben abwechselnd geneigte Flächen aus Brettern, welche von einer Wand bis nahe zur anderen reichen und über welche man fortwährend Wasser von oben abfliessen lässt.

Das erhaltene flüssige Quecksilber wird durch Zeugbeutel filtrirt; aus dem quecksilberhaltigen Russe, Staube und Schlamme presst man, nachdem dieselben mit Asche gemengt sind, auf einer geneigten Fläche mittelst hölzerner Rechen das Quecksilber so weit es angeht aus; der Rückstand kommt in den oben erwähnten Schalen wieder in den Ofen.

An die Stelle dieser älteren Oefen sind in Idria jetzt, zum Theil, neuere von Alberti eingeführte Flammöfen getreten, deren Einrichtung sich aus Fig. 223 und Fig. 224 ergibt. Die Erze werden, nachdem der Ofen geheizt ist, in Quantitäten von 50 Centnern durch die Beschickungsöffnung *b* auf den flachen, aus feuerfesten Ziegeln construirten Herd *a* gebracht. Es gelangt mit der Flamme hinreichend unzersetzte Luft auf den Herd, um allen Zinnober zu zersetzen. Vom Herde geht die Flamme in die Vorkammer *k*, welche, wie sich aus Fig. 223 ergibt, durch ein Gewölbe von dem darüber stehenden Schornsteine getrennt ist. Aus der Vorkammer gelangen die Gase und Dämpfe in die beiden Röhren *r r*, durch welche sie in die, mit einander in Verbindung stehenden, zwei unteren und zwei oberen Kammern $k' k'$ geleitet werden. Von den oberen Kammern führt endlich ein Rohr r' die Gase in den Schornstein, wo sie, wie aus Fig. 225 ersichtlich, anfangs einen langen Umweg zu machen haben.

Alle drei Stunden, oder wenn Schliche verarbeitet werden, alle vier Stunden, zieht man das vordere, der Feuerung zunächst liegende Drittheil des Erzpost, welches dann abgeröstet ist, in die Absturzöffnung oder Brandgasse *c*, holt das übrige Erz nach vorn und gibt neues Erz auf den Herd. Nur bei diesem Abziehen des Erzes, und wenn man das Erz wendet, wird die Arbeitsthür *e* geöffnet, ausserdem sind alle Fugen derselben sorgfältig mit Lehm verschmiert. Auch die Heizthür *h* und die Thür zur Brandgasse bleiben in der Regel geschlossen.

Nur ein kleiner Theil des Quecksilbers sammelt sich in den am Boden der Condensationskammern k' befindlichen Capellen *p* an; bei Weitem der grösste Theil bleibt in den, durch auffliessendes Wasser gekühlten

Röhren *rr* und *r'*, mit Russ, Staub u. s. w. vermengt. Dies Gemenge (die Stuppe) wird auf Schüsseln getrocknet und dann auf einer hölzernen

Fig. 223.

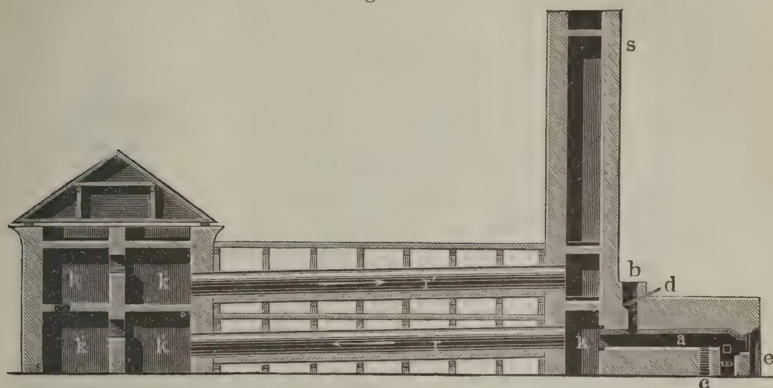
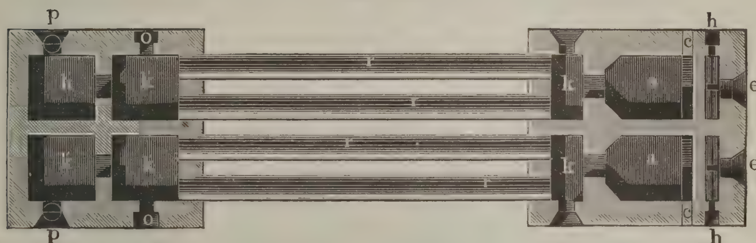
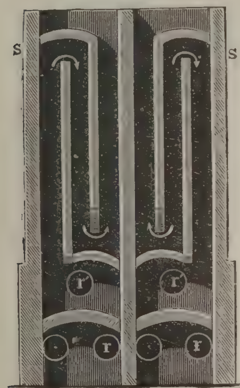


Fig. 224.



geneigten Bühne zerrieben, wobei der grösste Theil des Quecksilbers, zu grösseren Tropfen vereinigt, abfliesst. Der Rückstand, welcher noch 50 bis 60 Proc. Quecksilber enthält, wird auf Schüsseln in die Vorkammer gestellt, um ihn auszubrennen.

Fig. 225.



Die älteren Quecksilberöfen zu Almadén, welche Fig. 226 und 227 (a. f. S.) abgebildet sind, unterscheiden sich vorzüglich durch die Condensationsvorrichtung von denen zu Idria. Die Erze kommen in die Kammer *B* des Röstofens auf das durchbrochene Gewölbe, und zwar unten hin die grossen Stücke, darüber die kleineren und oben hin der Staub, die Abfälle u. s. w., welche unter Zumischung von Thon zu Ziegeln geformt werden. Die Erhitzung geschieht durch leichtes Brennmaterial, das man in *A* verbrennt. Die Quecksilberdämpfe gelangen aus *B* zunächst in kleine Kammern und aus diesen durch entsprechende Oeffnungen in eine Reihe von irdenen Vorlagen, sogenannte Aludel, welche Fig. 228 (a. f. S.) weniger verkleinert zeigt, und welche auf der nach der Mitte zu vertieften Ebene *cba*,

dem Aludelplan, liegen. Aus den Aludeln treten die Dämpfe nach C, wo sich noch ein quecksilberhaltiger Staub verdichtet.

Die Hauptmenge des Quecksilbers sickert durch die Fugen der Aludel, sammelt sich in der Rinne bei b an und fliesst aus dieser in eiserne

Fig. 226.

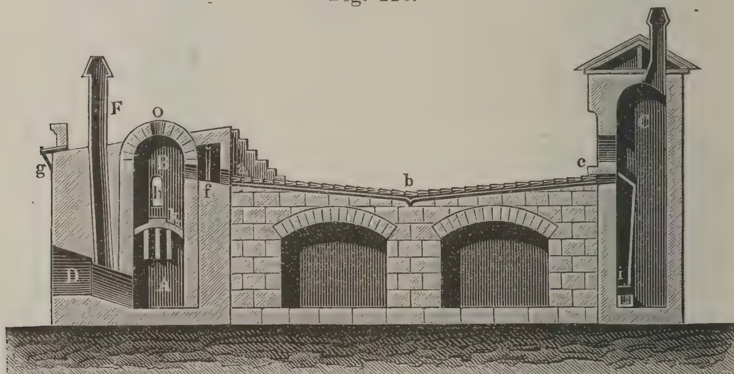
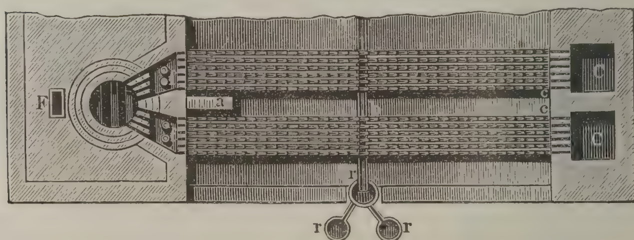
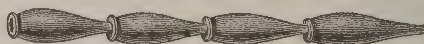


Fig. 227.



Sammelbecken rrr. Der Staub, die Abfälle u. s. w. werden zuerst wie in Idria behandelt, dann, wie angegeben, zu Ziegeln geformt.

Fig. 228.



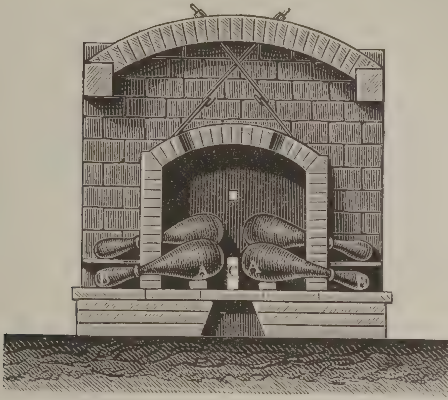
Der in Rheinbayern in der Gegend von Zweibrücken zur Gewinnung des Quecksilbers durch Destillation des Zinnobers mit Kalk oder kalkigem Gesteine benutzte Ofen ist Fig. 229 abgebildet. Die Einrichtung ist aus der Abbildung verständlich. Man gibt in die Vorlagen etwas Wasser.

Ein ueuerer verbesserter Ofen, der in Landsberg und auch an anderen Orten benutzt wird, besteht aus einem Galeerenofen, Fig. 230, in dem, wie in einem Gasofen, eiserne Retorten liegen, die mit den eisernen Röhren b verbunden sind, deren Mündung unter Wasser taucht. Das verdichtete Quecksilber sammelt sich in E an.

Das Quecksilber wird entweder in schmiedeeisernen Flaschen, welche

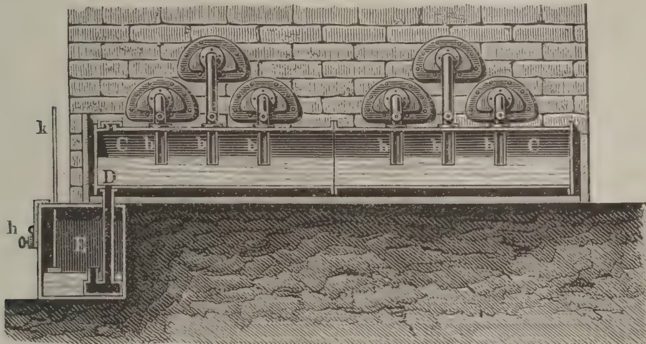
bekanntlich zur Darstellung von Kalium dienen, oder in zusammengeschlagenen gegerbten Hammelfellen versandt. Aus China hat man das

Fig. 229.



Quecksilber in ausgehöhlten und mit Harz verschlossenen Bambusstäben von 1 Fuss Länge und 3 Zoll Dicke nach England gebracht.

Fig. 230.



Das Metall.

Das Quecksilber des Handels ist bisweilen ziemlich rein, niemals aber vollkommen rein, sondern enthält stets grössere oder geringere Mengen von anderen Metallen aufgelöst, so namentlich von Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer und ausserdem gewöhnlich Staub und Unreinigkeiten beigemengt. Je mehr das Quecksilber mit einer grauen Haut bedeckt ist und je weniger rund die Tropfen sind, je träger dieselben fliessen, desto unreiner ist es. Reines Quecksilber erhält sich beim Schütteln mit Luft vollkommen blank (nach Regnault[1]), bildet sich indess auch auf dem reinsten Quecksilber

[1]) Siehe dessen Lehrbuch d. Chemie.

allmälig eine Haut von Quecksilberoxyd); unreines überzieht sich dabei mit einer Haut, die sich an die Glaswand anhängt. Noch $^1/_{40000}$ Blei ist, nach Ulex, auf diese Weise zu erkennen.

Zur Reinigung des Quecksilbers von beigemengtem Staube und anderen Einmengungen presst man dasselbe durch Leder oder filtrirt man dasselbe durch ein Filter, in dessen Spitze ein kleines Loch gestochen ist. Nach Regnault lässt sich die Reinigung auch dadurch bewerkstelligen, dass man eine trockne, starke Glasröhre auf der Oberfläche drehend hin und her bewegt; es hängen sich an diese die Unreinigkeiten an.

Zur Reinigung des Quecksilbers von den aufgelösten fremden Metallen sind zahlreiche Vorschriften gegeben worden. Durch Destillation lässt sich aus dem käuflichen Quecksilber, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, ein fast reines, keineswegs aber ein völlig reines Quecksilber erhalten; da einige Metalle, wie Wismuth und Zinn, mit überdestilliren. Man füllt, für die Destillation, den Bauch einer kleinen beschlagenen Retorte mit Eisendrehspänen, gibt dann ungefähr 1 Pfund Quecksilber in dieselbe und destillirt über freiem Feuer, wie bei der Rectification der Schwefelsäure. Das Haufwerk von Eisendrehspänen verhindert, dass die, in Folge heftigen Aufstossens, emporgeschleuderten Theile des Quecksilbers in die angelegte Vorlage überspritzen können. Die Vorlage wird halb mit Wasser gefüllt, und der Hals der Retorte muss dicht über den Spiegel desselben reichen, damit die heissen Quecksilbertropfen ins Wasser fallen. Gewöhnlich pflegt man den Hals der Retorte durch eine Röhre von darum gewickeltem oder eingeschobenem Papier zu verlängern. Wählt man zu dieser Röhre Fliesspapier und lässt man dieselbe ins Wasser der Vorlage tauchen, so wird sie während der Destillation feucht erhalten, was zweckmässig ist. Durch Einwerfen von Platin in die Retorte wird die Destillation beschleunigt (siehe unten). Mohr[1]) empfiehlt die Destillation aus einer eisernen Quecksilberflasche, und man benutzt auch eiserne Retorten zur Destillation. Andere Vorrichtungen zur Destillation sind von L. Weber, A. Weinhold[2]) und von W. Wright[3]) (im Vacuum) beschrieben worden.

Lässt man das käufliche Quecksilber, kalt, mehrere Wochen lang mit englischer Schwefelsäure, unter öfterem Umschütteln, in Berührung, so löst diese Säure die fremden, leichter oxydirbaren Metalle, und digerirt man das Quecksilber mit sehr verdünnter Salpetersäure, oder was dasselbe ist, mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder von Quecksilberchlorid, so werden ebenfalls die leichter oxydirbaren Metalle aufgenommen [Branchi[4]), Wittstein[5])].

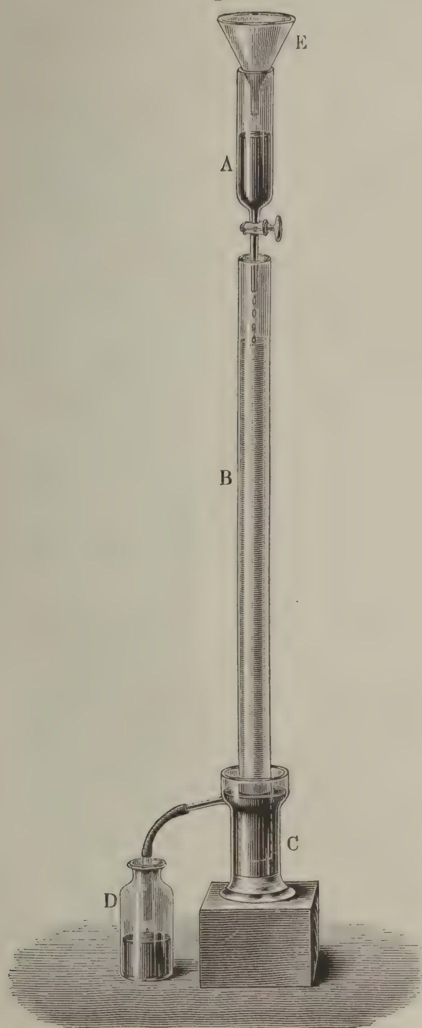
Auf gleiche Weise wirkt, nach Karsten, eine Auflösung von Eisenchlorid, und diese hat, nach Ulex[6]), den grossen Vorzug, dass sie das Quecksilber im höchsten Grade zertheilt, indem das entstehende Quecksilberchlorür das Zusammenfliessen der Kügelchen hindert. Man verreibt das Quecksilber in einer Porcellanreibeschale 10 Minuten lang mit $^1/_{60}$ einer Lösung von Eisenchlorid von 1·48 specifischem Gewicht (*Liquor ferri muriatici* der Apotheken), welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, und entfernt dann die entstandene Eisenchlorürlösung, welche

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **25**, 222. — [2]) Wiedem. Ann. Beibl. 1879, 854; Carl's Rep. 1879, **15**, 52 u. 1. — [3]) Americ. J. of Sc. **22**, 479. — [4]) Repert. f. d. Pharm. **6**, 77. — [5]) Ebend. **65**, 362. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **60**, 210.

die fremden Metalle enthält, sowie das Quecksilberchlorür durch wiederholtes Abspülen mit Wasser. Erwärmt man dann das Quecksilber bis zum Trockenwerden, so fliessen die kleinen Kügelchen in einander. Die geringe Menge eines grauen Pulvers, welche beigemengt bleibt, und das entstandene Quecksilberchlorür verarbeitet man auf Quecksilber.

Fig. 231.



Schneller und bequemer geht die Reinigung des Quecksilbers mit Eisenchlorid von Statten bei Anwendung des Fig. 231 abgebildeten, von L. Meyer [1]) construirten Apparates. Aus dem Gefässe *A* fliest das Quecksilber im feinen Strahle in das 1 bis $1\frac{1}{2}$ m lange, etwa 3 cm weite, mit Eisenchloridlösung (aus käuflichem, krystallisirtem Eisenchlorid erhalten) gefüllte Rohr *B*, dessen unteres, schräg abgeschnittenes oder unregelmässig ausgebrochenes offenes Ende in dem wenig weiteren Cylinder *C* durch Quecksilber gesperrt ist. Dieser Cylinder muss wenigstens $\frac{1}{12}$, besser $\frac{1}{10}$ der Höhe des Rohres *B* haben, damit das in ihm befindliche Quecksilber der Eisenchloridlösung das Gleichgewicht hält. Der Cylinder hat oben eine Erweiterung mit seitlichem Abflussrohre, die man leicht aus Guttaperchaplatten und einem Glasrohre herstellen kann, wenn man einen Glascylinder der beschriebenen Form nicht vorräthig hat. Ist das Quecksilber sehr schmutzig, so dass es die enge Ausflussöffnung von *A* verstopfen würde, so filtrirt man es zuerst durch ein im Trichter *E* liegendes, durchstossenes Filter, oder giesst es durch einen Trichter, dessen unteres Ende man mit dem Finger bis auf eine ganz kleine Oeffnung verschliesst. Das aus der unteren Spitze von *A*, die nicht in die Lösung eintauchen darf, ausfliessende Quecksilber,

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 437. Ueber einen von demselben Chemiker construirten, weniger praktischen Apparat unter Anwendung von verdünnter Salpetersäure siehe Zeitschr. anal. Chem. 1863, 241.

kommt, nachdem es durch die Eisenchloridlösung gefallen, unten in sehr kleinen Tröpfchen an, welche nicht gleich zusammenfliessen, weil sie von einer dünnen Haut von Chlorür umgeben sind. Der Druck der nachfolgenden Quecksilbertropfen presst sie aber zusammen, so dass in den engen Zwischenraum zwischen *B* und *C* nur reines, blankes Metall gelangt, welches in dem Maasse in das untergestellte Gefäss abläuft, wie von oben Quecksilber nachfliesst. Ist das Metall noch nicht völlig rein, so giesst man es noch einmal auf. Mehrmalige Wiederholung ist selten nöthig.

Als sehr wirksam, namentlich zur Reinigung von Quecksilber, das viel fremde Metalle enthält, empfiehlt Brühl[1]) Schütteln mit Chromsäure. Man wendet auf 1 l Wasser 5 g Kaliumbichromat und einige Cubikcentimeter Schwefelsäure an, und schüttelt mit dieser Lösung ein gleiches Volum Quecksilber tüchtig durch. Man bewegt die Flasche so lange, bis erst gebildetes rothes Quecksilberchromat verschwunden ist und die wässerige Lösung durch das gebildete schwefelsaure Chrom rein grün gefärbt erscheint, schlemmt durch einen kräftigen Wasserstrahl, welchen man in die Flasche einleitet, ein feines, graues Pulver, das aus den Oxyden der fremden Metalle besteht, ab, wiederholt erforderlichen Falls das ganze Verfahren und schüttelt zuletzt mit destillirtem Wasser so lange, bis dasselbe kein graues Pulver mehr abschlemmt und vollkommen klar bleibt. Der Verlust an Quecksilber beträgt etwa $^1/_2$ Proc.

Uebergiesst man zinnhaltiges Quecksilber mit roher Salzsäure, welche schweflige Säure enthält, lässt man das Gemisch einige Tage an der Sonne stehen, während man bisweilen umschüttelt, und digerirt man dasselbe nachträglich noch einige Stunden bei 80° C., so wird das Zinn vollständig aufgelöst (Wackenroder[2]).

Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von gleichen Theilen Zinnober und gebranntem Kalk oder Eisenfeilspänen, wobei Kalkschwefelleber oder Schwefeleisen in der Retorte zurückbleiben.

Wenn man Quecksilberoxyd durch Erhitzen in einer Retorte zersetzt, so oxydirt sich ein kleiner Theil des Metalls in der Sauerstoffatmosphäre bei der Destillation wiederum, und es resultirt ein zähflüssiges, oxydhaltiges Quecksilber. Digerirt man dies mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, so wird das Oxyd gelöst und es bleibt das Metall rein zurück. Millon[3]) stellt sich für diese Bereitung des Quecksilbers ein möglichst reines Oxyd auf die Weise dar, dass er Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure einige Zeit unter Umschütteln in Berührung lässt, um die leichter oxydirbaren Metalle zu entfernen, und dass er dann das gewaschene Metall mit der Vorsicht in reiner Salpetersäure löst, dass $^1/_{10}$ ungelöst bleibt, um so die schwieriger oxydirbaren Metalle auszuschliessen. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und das rückständige Salz bis zur Umwandlung in Oxyd erhitzt.

Zersetzt man eine Lösung von reinem Quecksilberchlorid (Sublimat) durch Kochen mit reinem Eisen in einer Porcellanschale oder in einem eisernen Kessel, so resultirt ebenfalls sehr reines Quecksilber.

Das Quecksilber ist weiss, mit einem Stich ins Blaue, wenn man es mit dem Silber vergleicht, und besitzt ausgezeichneten Metallglanz. Bei

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 204. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **25**, 222. — [3]) Berzel. Jahresber. **27**, 110; urspr. Ann. chim. phys. [3] **18**, 3.

— 39·38° nach Cavendish, — 39·44° nach Hutchins gefriert es unter beträchtlicher Zusammenziehung und ist dann geschmeidig, weich wie Blei. Es krystallisirt in regelmässigen Octaëdern (nadelförmig).

Nach Kuppfer ist das specifische Gewicht des Quecksilbers bei + 4° C. 13·5886, bei 17° 13·5569, bei 26° 13·535. Regnault's [1]) sehr genaue Untersuchung ergab das specifische Gewicht zu 13·5959 bei 0° C. (1 ccm Luft = 0·001 293 187 g). Volkmann's [2]) neueste Bestimmung zu 13·5953 bei 0°, 13·5854 bei 4°, 13·5707 bei 10°, 13·5584 bei 15°, 13·5461 bei 20°, 13·5217 bei 30°. Kopp fand das specifische Gewicht bei 0° zu 13·595, Biot und Arago zu 13·589. Im starren Zustande hat es, nach Schulze's Berechnung, das specifische Gewicht 14·391, Mallet [3]) fand es bei dem Gefrierpunkte, der nach ihm — 38·85° ist, zu 14·1932, bezogen auf Wasser von 4°.

Es leitet die Wärme sehr gut und besitzt eine geringe Wärmecapacität. Dieselbe ist nach Kopp [4]) 0·0332, nach Regnault zwischen — 78 und — 40° = 0·0319, zwischen 15 und 100° = 0·0330, nach Dulong und Petit zwischen 0 und 100° = 0·0330, zwischen 0 und 300° = 0·0350, nach O. Petersson [5]) zwischen 0 und 5° = 0·033266, zwischen 5 und 36° = 0·033299.

Die Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° C. pflegt als gleichförmig betrachtet zu werden; der Ausdehnungscoëfficient ist indess bei 0° 0·00017905, bei 100° C. 0·000 183 05, der mittlere für diese Temperaturdifferenz also 0·000 181 53 Regnault [6]). Nach Levy [7]) ist der Ausdehnungscoëfficient bei 0° 0·000 181 29, bei 100° 0·000 182 07, der mittlere zwischen 0 und t^0 0·000 181 29 + 0·000 000 003 2408 t + 0·000 000 000 045 923 t^2. Eine Tabelle über die Ausdehnung des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen ist in der Einleitung S. *214* angegeben.

Es siedet, nach Regnault, bei 350° C. des Luftthermometers, entsprechend 360° des Quecksilberthermometers, und bildet einen farblosen Dampf, dessen specifisches Gewicht nach Dumas 6·976, nach V. Meyer [8]) bei 440° 6·86, bei 1567° 6·81 ist [9]). Daraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 199·8, also gleich dem Atomgewichte. Das Quecksilber enthält also ebenso wie das Cadmium nur 1 Atom im Molecül (vergl. Einleitung S. *77*). Aber schon bei weit niederer Temperatur, nämlich bei 40° C., gibt es sehr bemerkbare Mengen von Dampf aus, wie die Bereitung der Daguerre'schen Bilder zeigt, und selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur (nach Regnault noch bei — 13°) verdampft eine nachweisbare Menge desselben, so dass man sich hüten muss, grössere Mengen von Quecksilber in einem Zimmer zu verschütten.

Auf die Zeit, welche zur Destillation einer gewissen Menge von Quecksilber erforderlich ist, hat der Grad der Reinheit einen sehr bemerkenswerthen Einfluss. Von völlig reinem Quecksilber destillirte, bei einem von Millon [10]) angestellten Versuche, dreizehnmal so viel über als

---

[1]) Pogg. Ann. **74**, 210; vergl. auch Kopp, ebend. **72**, 18. — [2]) Wiedem. Ann. **13**, 209. — [3]) Phil. Mag. [5] **4**, 145; Wiedem. Ann. Beibl. 1877, **1**, 383. — [4]) Pogg. Ann. **75**, 98. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1718. — [6]) Jahresber. f. Chem. 1847 u. 1848, 70. — [7]) Inaug.-Diss. Halle 1881. — [8]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1426. — [9]) Tabelle über die Tension des Quecksilberdampfes siehe Einleitung S. *215*. — [10]) A. a. O.; auch Pharm. Centralbl. f. 1845, 938.

von Quecksilber, dem $^1/_{10000}$ Blei zugesetzt war. Bareswill meint, dass sich bei der Destillation des unreinen Quecksilbers auf der Oberfläche eine Oxydschicht bilde, welche die Dampfbildung eben so erschwere, wie es eine auf Wasser gebrachte Oelschicht thue. Es muss indess bemerkt werden, dass nicht alle leicht oxydirbaren Metalle diesen, die Dampfbildung erschwerenden, Einfluss haben, dass z. B. Zinn, nach Millon, ohne Wirkung ist. Platin erhöht die Schnelligkeit der Destillation, wenn man es 1 bis 2 Tage mit dem Quecksilber bei 50° bis 80° C. digerirt. Die sehr geringe Menge von Platin, welche das Quecksilber dann enthält, ertheilt diesem die Eigenschaft, beim Schütteln zu schäumen, wie Eiweisslösung, und in der Wärme am Glase zu hängen. Gold ist ohne Wirkung auf die Schnelligkeit der Dampfbildung.

In vollkommen reinem Zustande bleibt bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber an der Luft unverändert glänzend (siehe indess oben); wird es aber bis in die Nähe seines Siedepunktes erhitzt, so absorbirt es Sauerstoff und es entstehen krystallinische Schuppen von rothem Quecksilberoxyd (*Mercurius praecipitatus per se*). Durch Ozon wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt (Volta[1]). Mit Chlor verbindet sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kochende Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf dasselbe, aber selbst verdünnte Salpetersäure löst es leicht auf. Auch concentrirte Brom- und Jodwasserstoffsäure werden in der Wärme durch Quecksilber zersetzt[2])

Die Prüfung des Quecksilbers auf seine Reinheit ergibt sich im Allgemeinen schon aus dem Mitgetheilten. Es muss eine vollkommen glänzende Oberfläche haben und die Kügelchen desselben müssen leicht über die Unterlage hinrollen. Ist es mit einer grauen Haut bedeckt, lassen die Kügelchen einen grauen Streifen (Schwanz) zurück, so kommen fremde Metalle, namentlich Wismuth und Blei, oder Oxyd, darin vor. Bringt man auf die mit Wasser bedeckte Oberfläche des Quecksilbers ein Stückchen Kaliumamalgam, so scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, wenn dasselbe Wismuth enthält (Serullas). Salzsäure, welche schweflige Säure enthält, entwickelt beim Stehen über zinnhaltigem Quecksilber Schwefelwasserstoff (Wackenroder). Kalte Schwefelsäure und Salzsäure dürfen aus dem Quecksilber nichts auflösen.

Das Quecksilber ist einer grossen Zertheilung fähig, es lässt sich, obgleich flüssig, in ein graues Pulver verwandeln, welches aus höchst zarten Kügelchen besteht, die nicht zusammenfliessen, wenn sie mit einem Häutchen eines fremden Körpers überzogen sind. Zur Darstellung des zertheilten Quecksilbers, des gefällten Quecksilbers, werden gleiche Theile Zinnsalz und Quecksilbersublimat, das erstere in verdünnter Salzsäure, das andere in heissem Wasser aufgelöst und diese Auflösungen unter Umrühren vermischt. Das Zinnsalz, Zinnchlorür, nimmt alles Chlor des Sublimats auf, indem es sich in Chlorid verwandelt, welches in Auflösung bleibt, und das Quecksilber scheidet sich als so zarter Niederschlag aus, dass mehrere Stunden zum Niederfallen desselben erforderlich sind:



$$SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg.$$

---

[1]) Gazz. chim. ital. **9**, 521. — [2]) Vergl. Berthelot, Compt. rend. **87**, 619; Ann. chim. phys. [5] **16**, 433.

Man wäscht den grauen Niederschlag durch Aufgiessen von heissem Wasser aus. Er lässt sich auf einem Filter etwas abtrocknen, darf aber nicht vollständig getrocknet werden, weil die Kügelchen von einer dünnen Schicht Wasser überzogen bleiben müssen, wenn sie nicht zusammenfliessen sollen. — Nach Böttger[1]) vertheilt sich das Quecksilber durch Schütteln mit Essigsäure zu den feinsten Kügelchen, die nicht wieder zusammenlaufen, dasselbe geschieht, nach Millon, durch Schütteln mit verschiedenen Salzlösungen, z. B. den Lösungen von Chlorcalcium, Salmiak, Salpeter. Lässt man einen kräftigen Wasserstrahl aus einer Höhe von etwa 0·1 m plötzlich auf 15 bis 20 kg Quecksilber fliessen, so sieht man nach A. W. Hofmann[2]) beim Abdrehen des Wassers Quecksilberkugeln von 1 cm und selbst mehr Durchmesser auf dem Wasser schwimmen, welche bald verschwinden; dieselben bestehen aus einer sehr dünnen Quecksilberschicht und hinterlassen beim Platzen nur ein ganz kleines Kügelchen.

In dem eben beschriebenen fein zertheilten Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Reihe von officinellen oder ehemals officinellen Präparaten, welche durch Verreiben von metallischem Quecksilber mit einem Pulver, einem Fette oder einem Schleime bereitet werden. Durch Verreiben des Quecksilbers mit Zucker entsteht der *Mercurius saccharatus* oder *Aethiops saccharatus*; mit Graphit: der *Aethiops graphiticus*; mit Schwefelantimon: der *Aethiops antimonialis*; mit Gummischleim: der *Mercurius gummosus*; mit Fett: das *Unguentum mercuriale s. hydrargyri cinereum.* In allen diesen Präparaten muss die Zertheilung des Quecksilbers so stark sein, dass mit blossen Augen keine glänzenden Kügelchen wahrgenommen werden können, das Quecksilber muss, wie man sagt, vollkommen getödtet, extinguirt sein. Früher glaubte man, dass sich beim Verreiben des Quecksilbers Oxydul bilde; dies ist nicht der Fall, denn zieht man z. B. aus der Quecksilbersalbe das Fett mit Aether aus, so bleibt nur metallisches Quecksilber zurück, welches mit Salzsäure übergossen, eingedampft und sublimirt, keine Spur von Calomel liefert, wie es der Fall sein würde, wenn demselben Oxydul beigemischt wäre. Beim Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefel entsteht Schwefelquecksiber.

Das Quecksilber wird bekanntlich zu Thermometern und Barometern benutzt, erleidet Anwendung beim Ausbringen des Silbers (Amalgamirprocess), ferner beim Vergolden im Feuer und beim Spiegelbelegen, und liefert eine grosse Reihe von Präparaten, welche theils für technische Zwecke, theils als Medicamente gebraucht werden.

Auch organische Verbindungen des Quecksilbers sind bekannt, z. B. Quecksilberdiäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$, Quecksilberdiphenyl, $Hg(C_6H_5)_2$, welche durch Einwirkung von sehr wenig Natrium enthaltendem Amalgam auf die Jodide oder Bromide der Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von etwas Essigäther erhalten werden. Auch Derivate dieser Verbindungen, wie Quecksilberäthylchlorid, $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{Cl}$, Quecksilberäthylhydroxyd, $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{OH}$, lassen sich erhalten und sind im Allgemeinen sehr beständig.

Das Spectrum des Quecksilbers wird erhalten, wenn man in der Luft Funken nach Quecksilber überschlagen, oder im Geissler'schen

---

[1]) N. Jahrbuch d. Chem. u. Pharm. 8, 142. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 2, 264.

Rohre Entladungen durch Quecksilberdämpfe stattfinden lässt. Auch mit Quecksilberchlorid erhält man im Inductionsfunken das Spectrum, ebenso mit Cyanquecksilber im Knallgase. Die wichtigsten Linien liegen zwischen *D* und *E* (Hg_α und Hg_β) und in der Nähe von *G* (Hg_γ), Hg_α und Ag_α stehen sich zum Verwechseln nahe. Die Wellenlängen der wichtigsten Linien sind nach Thalèn: 6151 (Orange), 5790, 5768, 5461 (Gelb), 4358 (Indigo). Der Quecksilberdampf übt nach Lockyer keine Absorption aus.

Das Atomgewicht des Quecksilbers wurde von den älteren Chemikern zu 202·5 (Seftström) bis 200·8 (Turner) gefunden. Erdmann und Marchand[1]) bestimmten es durch Glühen von Quecksilberoxyd und Wägen des gebildeten Metalles im Mittel zu 200·14, Millon[2]) durch Glühen von Quecksilberchlorid mit Aetzkalk im Wasserstoffstrome im Mittel von vier Versuchen zu 200·43, Svanberg[3]) in derselben Weise zu 199·6, 199·7, 199·9.

Das Quecksilber ist ein zweiwerthiges Metall. In dem Oxydul und den Mercurosalzen sind zwei Atome zu einem zweiwerthigen Atomcomplexe verbunden, —Hg—Hg—, z. B. $\begin{matrix} Hg \\ | \\ Hg \end{matrix}\!\!>\!O$, Quecksilberoxydul, $\begin{matrix} Hg-Cl \\ | \\ Hg-Cl \end{matrix}$, Quecksilberchlorür, $\begin{matrix} Hg-O-NO_2 \\ | \\ Hg-O-NO_2 \end{matrix}$, Mercuronitrat.

Quecksilber und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Quecksilber in zwei Verhältnissen, damit ein schwarzes und ein rothes oder gelbes Oxyd bildend, welche beide Basen sind. Man gibt ihnen die Formeln: Hg_2O und HgO.

Quecksilberoxydul.

Mercurooxyd.

Formel: Hg_2O. — Moleculargewicht = 416. — In 100: Hg = 96·16, O = 3·84.

Man erhält das Quecksilberoxydul durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes oder des Chlorürs mit Kalilauge. Eine, möglichst wenig freie Säure enthaltende, Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird, im verdünnten Zustande, unter starkem Umrühren, in der Kälte mit verdünnter Kalilauge versetzt, bis zur alkalischen Reaction. Der entstandene schwarze Niederschlag von Quecksilberoxydul wird durch Decantiren, Auf-

---

[1]) J. pr. Chem. 31, 385; Berzelius, welcher die Resultate der Wägungen bei diesen Versuchen nicht auf den leeren Raum reducirte und in der Berechnung des Mittels das Resultat eines Versuches mit aufgenommen hatte, das Erdmann und Marchand aus triftigen Gründen ausgeschlossen, gab eine zu grosse Zahl (Berzelius, Jahresber. 25, 36; Erdmann und Marchand, J. pr. Chem. 37, 65). — [2]) Compt. rend. 20, 1291. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1847 und 1848, 445; J. pr. Chem. 45, 471.

giessen von Wasser u. s. w. ausgesüsst, auf einem Filter gesammelt und ohne Anwendung von Wärme im Dunkeln getrocknet. — Duflos[1]) empfiehlt: Kalihydrat in 12 Thln Weingeist zu lösen und die Quecksilberoxydullösung in diese Lösung einzutröpfeln.

Aus dem Quecksilberchlorür (Calomel) wird es auf folgende Weise bereitet: Man verreibt das Chlorür — am besten das auf nassem Wege bereitete — in einer Reibschale mit Wasser zu einer homogenen Milch, setzt zu derselben, auf einmal, Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und süsst das entstandene Oxydul auf gleiche Weise aus:



$$Hg_2Cl_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KCl + H_2O.$$

Das nach der ersteren Methode dargestellte Quecksilberoxydul ist das *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum* verschiedener Pharmacopoeen; das nach der zweiten Methode bereitete ist der *Mercurius solubilis Moscati seu Mercurius cinereus.*

Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes Pulver, welches, nach Herapath, das specifische Gewicht 10·69 besitzt. Es ist wasserfrei. Die Bestandtheile sind in demselben sehr lose verbunden, es wird nämlich durch Einwirkung von Licht und von Wärme zerlegt, es entsteht Quecksilberoxyd und die Hälfte des Quecksilbers wird ausgeschieden (Hg_2O gibt HgO und Hg). Bei seiner Bereitung müssen aus diesem Grunde Licht und Wärme vermieden werden. In stärkerer Hitze zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

Mit verdünnter Salzsäure übergossen muss es vollständig in Calomel verwandelt werden, darf also die abfiltrirte Flüssigkeit kein Quecksilber enthalten, was durch Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür zu ermitteln ist. Findet sich in der Flüssigkeit Quecksilber, so kam in dem Oxydul Oxyd vor, welches mit Salzsäure lösliches Chlorid bildet.

In erwärmtem concentrirtem Essige löst sich das reine Oxydul vollständig; beigemengtes metallisches Quecksilber bleibt ungelöst.

Mit den Säuren gibt das Oxydul die Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze. Man erhält die löslichen durch Behandeln des Oxyduls mit den Säuren, das Salpetersäuresalz auch durch Behandeln von metallischem Quecksilber mit der Säure, wobei das Quecksilber im Ueberschusse vorhanden sein muss, sowie durch Digestion einer Oxydsalzlösung mit metallischem Quecksilber. Die unlöslichen Salze werden durch wechselseitige Zersetzung dargestellt. Die neutralen löslichen Salze zerfallen gewöhnlich beim Behandeln mit Wasser in basische schwerlösliche und saure leichtlösliche. Die Lösungen derselben müssen daher meist unter Zusatz von etwas Säure dargestellt werden. Diese Lösungen verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge und Natronlauge fällen schwarzes Oxydul.

Ammoniakflüssigkeit fällt schwarzes ammoniakalisches Oxydul (*Mercurius solubilis Hahnemanni*).

Kohlensaures Natrium fällt sie gelblich, beim Erbitzen schwarz.

Zweifach kohlensaures Natrium fällt sie weiss (kohlensaures Quecksilberoxydul), beim Erhitzen schwarz.

Phosphorsaures Natrium fällt weisses phosphorsaures Quecksilberoxydul.

---

[1]) Arch. Pharm. 23, 310.

Blutlaugensalz erzeugt darin einen weissen gelatinösen Niederschlag; rothes Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bringen darin einen schwarzen Niederschlag von Hg_2S hervor.

Jodkalium fällt aus denselben grünlichgelbes Jodür.

Chromsaures Kalium fällt braunrothes chromsaures Quecksilberoxydul.

Salzsäure erzeugt einen weissen Niederschlag von Chlorür. Da das Chlorür so gut wie unlöslich ist, so enthält die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit kein Quecksilber, wenn die Auflösung des Quecksilberoxydulsalzes völlig frei war von Quecksilberoxydsalzen.

Zinnchlorür fällt anfangs weisses Chlorür, in grösserer Menge zugesetzt, graues, zertheiltes metallisches Quecksilber.

Die Auflösungen machen auf metallischem Kupfer einen grauen Fleck, der beim Reiben silberweiss wird (amalgamirtes Kupfer).

Mit Kalk oder kohlensaurem Natrium gemengt, geben die Quecksilberoxydulsalze beim Erhitzen in einer Glasröhre ein Sublimat von metallischem Quecksilber.

Die Salze besitzen einen herben metallischen Geschmack und wirken, wie auch das Oxydul selbst, weit milder als die Oxydsalze und das Oxyd.

Die Prüfung des officinellen schwarzen Quecksilberoxyduls auf seine Reinheit ergibt sich aus dem Mitgetheilten. Es muss sich im Platinlöffel vollständig verflüchtigen, ohne Geruch nach brennendem Schwefel und ohne Ausgabe rother Dämpfe von salpetriger Säure (*Ferrum oxydulatum nigrum*, *Aethiops mineralis*, *Mercurius solubilis Hahnemanni*).

Quecksilberoxyd.

Mercurioxyd.

Formel: HgO. — Moleculargewicht = 216. — In 100 : Hg = 92·6, O = 7·4.

Das Quecksilberoxyd kann in zwei verschiedenen Zuständen auftreten; es besitzt nämlich, je nach der Methode der Bereitung, entweder eine rothe Farbe, oder aber es ist gelb. Man unterscheidet daher das rothe Oxyd und das gelbe Oxyd. Beide verhalten sich nicht auf ganz gleiche Weise in chemischer Hinsicht, so dass einige Chemiker dieselben als zwei isomere, oder wohl richtiger allotrope Modificationen betrachten. Jedoch findet das abweichende Verhalten derselben in den meisten Fällen durch das Krystallisirtsein des einen und Nichtkrystallisirtsein des anderen oder durch grössere Dichtigkeit des einen und grössere Lockerheit des anderen Oxyds seine genügende Erklärung. Das gelbe Oxyd ist hauptsächlich von Pelouze[1]) und Millon[2]) untersucht worden; das rothe Oxyd ist das gewöhnliche, schon den älteren Chemikern bekannte Oxyd, das *Hydrargyrum oxydatum rubrum*, der *Mercurius praecipitatus ruber*, der rothe Präcipitat der Officinen.

---

[1]) J. pr. Chem. 37, 274. — [2]) Berzel. Jahresber. 27, 112.

Wird Quecksilber in einem leicht bedeckten Kolben sehr lange Zeit hindurch in einer, dem Siedepunkte desselben nahe kommenden Temperatur erhalten, so verwandelt es sich in krystallinische Schuppen von rothem Quecksilberoxyd, welche früher als *Mercurius praecipitatus per se* officinell waren.

Jetzt bereitet man das Quecksilberoxyd durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Oxydul bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure. Man löst Quecksilber in Salpetersäure in der Wärme bis zur vollständigen Sättigung (auf 1 Pfund Quecksilber ungefähr $1^1/_2$ Pfund Salpetersäure), dampft die Auflösung zur Trockne ein und erhitzt das rückständige Salz nun, entweder ohne Weiteres, oder nachdem man es noch mit eben so viel oder halb so viel Quecksilber gemischt hat, als in der Salpetersäure gelöst worden war, so lange, als noch rothe Dämpfe von salpetriger Säure entweichen, und bis ein darüber gehaltener Porcellanteller einen Anflug von metallischem Quecksilber erhält. Das Erhitzen wird in einem Kolben, einer Retorte oder in Arzneigläsern im Sandbade ausgeführt, oder, was besonders bei Bereitung kleinerer Mengen am vortheilhaftesten, in einer Schale von ächtem Porcellan, welche auf einen Ring über Kohlenfeuer gestellt ist, oder in einem anderen passenden irdenen Gefässe unter Umrühren.

Digerirt man einige Oxychloride, von denen unten bei Quecksilberchlorid die Rede sein wird, mit Kalilösung, so scheidet sich ebenfalls rothes Quecksilberoxyd aus, wonach anzunehmen, dass diese Modification des Oxyds darin enthalten ist.

Wenn das Quecksilberoxyd durch Zersetzung von krystallisirtem oder von krystallinischem Salpetersäuresalze, ohne Umrühren, bereitet worden ist, so stellt es rothe, krystallinische Schuppen dar, wie z. B. das in den Handel kommende fabrikmässig bereitete Oxyd. Es bildet nach Nordenskjöld[1]) rhombische, nach Descloizeaux[2]) monokline Krystalle. Dieses rothe, krystallinische Oxyd, dessen specifisches Gewicht nach Herapath 11·074, nach Roger und Dumas bei 4⁰ im Vacuum 11·29 ist, gibt beim Zerreiben ein röthlichgelbes Pulver, und als solches erhält man das Oxyd sogleich, wenn, wie oben angegeben, das Salpetersäuresalz mit Quecksilber gemengt wurde, und wenn man, bei der Zersetzung, die Masse umrührte.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von Quecksilberchlorid, kalt oder warm, mit Kalilauge im Ueberschusse versetzt — man giesst am besten die Quecksilbersalzlösung in die Kalilauge — so entsteht ein schön gelber Niederschlag, welcher von einigen Chemikern für das Hydrat des Oxyds gehalten wurde, der aber, nach späteren Untersuchungen von Millon, Marchand[3]) und Wallace[4]) kein chemisch gebundenes Wasser enthält.

Beim Erwärmen wird das Quecksilberoxyd dunkel, fast schwarz, beim Erkalten kehrt die rothe, resp. die gelbe Farbe zurück; in höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. Pelouze[5]) glaubte bemerkt zu haben, dass das gelbe Oxyd leichter den Sauerstoff entlasse als das rothe, Versuche von Gay-Lussac[6]) und Millon haben dies aber

---

[1]) Pogg. Ann. **114**, 612. — [2]) Compt. rend. **70**, 830. — [3]) J. pr. Chem. **37**, 277. — [4]) Jahresber. f. Chem. 1858, 202. — [5]) Compt. rend. **16**, 50. — [6]) Ebendaselbst 309.

nicht bestätigt. Es ist auch wahrscheinlich, dass sich das gelbe Oxyd vor der Zersetzung erst in rothes verwandelt.

Durch Einwirkung von Licht färbt sich das Quecksilberoxyd schwärzlich, indem es ebenfalls in Sauerstoff und metallisches Quecksilber zerfällt; es muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Der Sauerstoff des Oxyds oxydirt oxydirbare Körper, z. B. Antimon, Schwefel, beim Erhitzen damit, sehr energisch. Ein Gemenge von Phosphor und Quecksilberoxyd verpufft heftig durch einen Schlag. Mehrere organische Stoffe werden selbst in wässeriger Auflösung oxydirt, wenn man dieselben mit Quecksilberoxyd erhitzt.

Es ist in geringer Menge in Wasser auflöslich, zeigt anfangs keinen Geschmack, später aber schmeckt es herb metallisch. Es wirkt ätzend giftig.

Das abweichende Verhalten des gelben und rothen Oxyds gegen Chlor ist schon bei der unterchlorigen Säure besprochen worden. Gegen Oxalsäure und Quecksilberchlorid verhalten sich die beiden Oxyde ebenfalls ganz verschieden. Das gelbe Oxyd wird nämlich durch eine Auflösung von Oxalsäure in der Kälte fast augenblicklich in weisses Oxalsäuresalz verwandelt, während das rothe Oxyd damit erhitzt werden kann, ohne angegriffen zu werden. Nur sehr anhaltendes Sieden bringt allmälig eine Veränderung dieses Oxyds zu Wege. Erhitzt man das gelbe Oxyd mit einer weingeistigen Auflösung von Quecksilberchlorid, so verwandelt es sich in schwarzes Oxychlorid, während das rothe Oxyd sein Ansehen nicht ändert. Erst bei anhaltendem Kochen findet die Bildung des schwarzen Oxychlorids statt.

In schmelzendem Kalihydrat lösen sich kleine Mengen von Quecksilberoxyd ohne Gasentwickelung zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim Erkalten erhält man eine braunviolette Masse, die sich nach dem Auswaschen als ein Gemenge von amorphem Quecksilberoxyd und vollkommen durchsichtigen, fahlen rhombischen Octaëdern erweist, weche letzteren die Zusammensetzung $K_2O, 2HgO$ besitzen. Das Quecksilberoxydkali hat ein specifisches Gewicht von 10·31, zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Entweichen von Quecksilberoxyd und wird auch beim Auswaschen mit Wasser allmälig, weniger durch Weingeist zersetzt [1]. Erhitzt man metallisches Natrium und Quecksilberoxyd, so entsteht nach Beketoff [2]) die Verbindung Na_2O, HgO neben Natriumamalgam, entsprechend der Gleichung:



$$2Na_2 + 2HgO = Na_2Hg + Na_2O, HgO.$$

Mit den Säuren bildet das Quecksilberoxyd Salze, welche giftig wirken. Die neutralen sind farblos und zerfallen meist beim Behandeln mit Wasser in saure auflösliche und basische unlösliche, welche gelb sind. Auflösungen derselben müssen daher unter Zusatz von Säure bereitet werden. Die Lösungen des Salpetersäure- oder Schwefelsäuresalzes verhalten sich wie folgt:

Kalilauge oder Natronlauge fällen daraus einen gelben Niederschlag von Oxyd.

Neutrales und zweifach kohlensaures Kalium oder Natrium fällen einen rothbraunen Niederschlag.

---

[1]) St. Meunier, Compt. rend. **60**, 557. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **34**, 328.

Bei Gegenwart von viel freier Säure entstehen diese Niederschläge entweder gar nicht oder erst nach längerer Zeit.

Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammonium bewirken darin weisse Niederschläge (basische Doppelsalze), und ähnliche Niederschläge entstehen auch durch Kali und Natron oder deren Kohlensäuresalze, wenn in der Lösung gleichzeitig Ammoniumsalze enthalten sind, aus denen sie natürlich das Ammoniak frei machen.

Phosphorsaures Natrium und Oxalsäure fällen weisses phosphorsaures und oxalsaures Quecksilberoxyd.

Blutlaugensalz erzeugt einen weissen, gelatinösen, nach längerem Stehen blau werdenden Niederschlag; rothes Blutlaugensalz einen gelben Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser fällt, wenn es in geringer Menge zugesetzt wird, weisse, gelbe oder gelbrothe Niederschläge, welche Verbindungen von Schwefelquecksilber mit Quecksilbersalzen sind; in grösserer Menge zugesetzt, fällt es schwarzes Schwefelquecksilber. Auf gleiche Weise verhält sich Schwefelammonium.

Jodkalium bringt einen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, welcher im ersten Augenblicke gelb ist, aber bald prächtig scharlachroth wird.

Metallisches Kupfer erhält in der Auflösung, wie in derjenigen der Oxydulsalze, einen Ueberzug von metallischem Quecksilber; es erscheint dann gerieben silberweiss.

Zinnchlorür fällt anfangs weisses basisches Salz (Chlorür?), dann graues metallisches Quecksilber.

Die Auflösung des Quecksilberchlorids gibt in einigen Fällen abweichende Reactionen. Die angeführten Zersetzungen durch die Reagentien erfolgen nämlich bisweilen schwieriger, bisweilen gar nicht, bisweilen abweichend. So erzeugen phosphorsaures Natrium, Oxalsäure und rothes Blutlaugensalz in derselben keinen Niederschlag (Rose, analyt. Chemie); zweifach kohlensaures Kalium oder Natrium bringt erst allmälig einen weissen Niederschlag hervor (S. 203 und 365); in verdünnter Lösung oder bei vorhandener freier Säure entsteht kein Niederschlag. Der weisse Niederschlag, welchen Zinnchlorür anfangs darin erzeugt, ist Quecksilberchlorür (Calomel).

Die Auflösung von Quecksilbercyanid wird auch nicht durch Alkalien und kohlensaure Alkalien gefällt.

Mit kohlensaurem Natrium gemengt, in einer Glasröhre erhitzt, geben die Oxydverbindungen einen Anflug von Quecksilber, wie die Oxydulverbindungen.

Das Quecksilber theilt mit den edlen Metallen das verhältnissmässig grosse Vereinigungsstreben zum Chlor und das geringe zum Sauerstoff. Das Quecksilberoxyd, eine so schwache Base dasselbe auch beim Zusammenbringen mit Sauerstoffsalzen anderer Metalle, den darin enthaltenen Oxyden gegenüber ist, besitzt doch starkes Vereinigungsstreben, wenn es mit den löslichen Haloidsalzen jener in Berührung kommt. Es scheidet nämlich z. B. die Oxyde oder Oxydule aus den Lösungen der Chlorverbindungen von Mangan, Blei, Zink, Nickel, Eisen und Kupfer aus (H. Rose[1]).

---

[1]) Pogg. Ann. **117**, 298.

Die Reinheit des Quecksilberoxyds der Officinen ist leicht zu ermitteln. Dasselbe muss beim Erhitzen im Platinlöffel keinen Rückstand hinterlassen (Mennige, Ziegelmehl). Das präparirte Oxyd hinterlässt gewöhnlich einen leichten erdigen Rückstand; die Menge desselben ist beträchtlich, wenn das Präpariren in einer Reibschale von Serpentin oder auf einem weichen Steine vorgenommen wurde; eine Reibschale von Porcellan ist zum Präpariren am geeignetsten. Beim Erhitzen in einer Glasröhre darf dasselbe keine salpetrigen Dämpfe ausgeben. Die meist anhängenden Spuren von basischen Salpetersäuresalzen lassen sich durch Digestion mit etwas Natronlauge und Auswaschen entfernen oder durch hinreichend starkes Erhitzen.

Salze des Quecksilbers.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Salzen, welche den beiden Oxydationsstufen entsprechend Oxydul- und Oxydsalze, oder Mercuro- und Mercurisalze genannt werden.

Quecksilberchlorür, Mercurochlorid, *Hydrargyrum muriaticum mite*, *Hydrargyrum chloratum mite*, *Calomel*, *Mercurius dulcis*, *Panacea mercurialis*, *Manna Metallorum*, *Draco mitigatus*; versüsstes Quecksilber. — Formel: Hg_2Cl_2, Moleculargewicht = 471. — In 100: Quecksilber = 85, Chlor = 15.

Das Quecksilberchlorür findet sich, jedoch selten, in der Natur, auch krystallisirt und zwar im tetragonalen Systeme (Quecksilberhornerz). — Es ist ein äusserst wichtiges und sehr geschätztes Medicament und wird deshalb für die arzneiliche Benutzung in beträchtlicher Menge bereitet. Die Bereitung kann auf trocknem Wege und auf nassem Wege geschehen, indem man entweder das Chlorid mit der erforderlichen Menge Quecksilber sublimirt ($HgCl_2$ und Hg geben Hg_2Cl_2), oder indem man eine Quecksilberoxydulsalzlösung mit Salzsäure oder Kochsalz fällt (Hg_2O und $2HCl$ geben Hg_2Cl_2 und H_2O).

Zur Darstellung auf trocknem Wege verreibt man 4 Thle. Quecksilberchlorid und 3 Thle. metallisches Quecksilber in einer Reibschale, unter Besprengung mit Weingeist, bringt das getrocknete Gemisch in einen Kolben oder eine Digerirflasche (Kochflasche), in solcher Menge, dass nur der vierte, höchstens der dritte Theil des Gefässes davon erfüllt wird, verschliesst es mit einem lose aufgesteckten Kreidestöpsel, stellt es in das Sandbad der Capelle, so dass die darunter befindliche Sandschicht nicht mehr als einen halben Zoll stark ist, und gibt zuerst gelindes, später stärkeres Feuer bis zur Beendigung des Sublimationsprocesses.

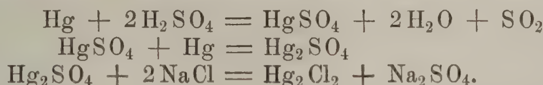
Anfangs umschüttet man das Sublimirgefäss ziemlich hoch hinauf mit Sand, sobald aber durch gelindes Erhitzen die Feuchtigkeit vollständig entwichen ist, entblösst man dasselbe vom Sande so weit als es leer ist. Bei nicht zu kleinem Sublimirgefässe und bei nicht ungebührlich verstärkter Hitze hat man weder ein Verdampfen von Calomel noch ein Verstopfen der Oeffnung durch das Sublimat zu befürchten. Von Zeit zu Zeit kann man, mittelst eines Pfeifenstieles oder eines Drahtes, die Oeffnung des Sublimirgefässes sondiren, auch vorsichtig untersuchen, ob der Boden

noch bedeckt ist mit zu sublimirender Masse. Nach Beendigung der Sublimation findet sich auf dem Boden des Gefässes eine Spur von leichter röthlicher Erde. Die Sublimation gelingt äusserst leicht, sie gelingt in einer Digerirflasche selbst auf einer Eisenplatte, die über einem Windofen liegt und die man einen halben Zoll hoch mit Sand beschüttet hat.

Das erhaltene Sublimat von Calomel, welches sich unmittelbar nach der Darstellung nicht leicht, nach einigen Tagen aber sehr leicht vom Glase ablöst (Mohr), besteht, bei zweckmässiger Leitung des Feuers, und wenn das Sublimirgefäss nicht ungebührlich gross genommen wurde, dem grössten Theile nach aus einer strahlig krystallinischen, gleichsam geschmolzenen Masse, nur nach oben hin finden sich lose Krystalle und ganz oben ein weisses pulveriges Sublimat, das man, da es Chlorid enthalten kann und meist enthält, weil dies flüchtiger ist als das Chlorür, sorgfältig trennt und zu einer nächsten Sublimation zurücklegt. Nach Abscheidung dieses oberen pulverigen Antheils ist eine nochmalige Sublimation des Uebrigen nicht erforderlich. Die letzte preussische Pharmacopoe schrieb eine solche wiederholte Sublimation vor, die *Pharmacopoea Germanica* gibt keine Bereitungsvorschrift an.

Wenn man das Gemisch von 4 Thln. Quecksilberchlorid und 3 Thln. metallischem Quecksilber in einer Porzellanschale oder in einem emaillirten eisernen Gefässe, im Sande mässig erhitzt, so wird es von dem Rande nach der Mitte zu gelb und vollständig in Calomel verwandelt. Mohr empfiehlt diese Operation, vor der Sublimation, zur Entfernung von überschüssigem Quecksilber.

Auch auf indirectem Wege, nämlich durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz und Quecksilber, lässt sich der sublimirte Calomel darstellen (Planche), und dieser Weg pflegt wohl bei der fabrikmässigen Bereitung eingeschlagen zu werden. Man verwandelt 2 Thle. Quecksilber durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ($2^1/_2$ bis 3 Thle.) in schwefelsaures Quecksilberoxyd, vermischt die trockne Masse, unter Befeuchten mit etwas Wasser, noch mit 2 Thln. Quecksilber, setzt nach dem Trocknen $1^1/_2$ Thle. abgeknistertes Kochsalz hinzu, mengt innig und sublimirt. Der Process wird auf folgende Weise verdeutlicht:



$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$HgSO_4 + Hg = Hg_2SO_4$$
$$Hg_2SO_4 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4.$$

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Sublimat von Calomel wird für die arzneiliche Verwendung nun in ein möglichst zartes Pulver verwandelt, wird präparirt. Am zweckmässigsten wendet man zum Zerreiben eine Reibschale von unglasirtem Porzellan an, da diese so hart ist, dass, wie Otto vielfache Prüfungen gezeigt haben, kaum Spuren davon abgerieben werden. Reibschalen von Serpentin sind viel zu weich; in denselben geriebenes Calomel hinterlässt beim Erhitzen im Platinlöffel stets einen nicht unbeträchtlichen, leichten, erdigen Rückstand. Otto hat bis 4 Proc. davon erhalten. Das Präpariren auf einer mattgeschliffenen Glasplatte oder auf Marmor ist nicht zu empfehlen, da das Alkali des Glases und das kohlensaure Calcium des Marmors zersetzend einwirken, nämlich Oxydul abscheiden und so das Präparat grau färben. Zur Entfernung von etwa vorhandenem Chlorid wird das präparirte Calomel sorg-

fältig mit kaltem reinem Wasser abgerieben, auf einem Filter ausgesüsst und dann beim Ausschluss des Lichtes getrocknet. Behandlung mit kochendem Wasser ist unnöthig, vielleicht sogar nachtheilig, Behandlung mit salmiakhaltigem Wasser höchst schädlich; Weingeist scheint vor Wasser keinen Vorzug zu verdienen.

Um das lästige Präpariren zu umgehen, hat man immer darnach getrachtet, das Calomel bei der Sublimation sogleich in Form eines zarten Staubes zu erhalten. Auf verschiedenen Wegen ist dies zu erreichen. Man erhitzt das Calomel (oder die Ingredienzien zur Bildung desselben) in eisernen, röhrenförmigen Retorten und lässt die Dämpfe in einen kleinen aus Backsteinen gemauerten Raum treten, operirt also im Allgemeinen wie bei der Fabrikation der Schwefelblumen. Da das Eisen der Retorte etwas Calomel zersetzt, so wird etwas Quecksilberchlorid im Ueberschuss angewandt. Mohr hat, nach Soubeiran's Vorgange, einen Apparat construirt, bei welchem die Calomeldämpfe mittelst eines Luftstroms (der durch einen Blasebalg oder eine Aspirationsvorrichtung zu erzeugen ist) in einen hölzernen Kasten geleitet werden (Commentar zur preuss. Pharmacopoe, auch zur *Pharmacopoea Germanica*, S. 451). Bauersachs konnte indess mit diesem Apparate kein genügendes Resultat erhalten. — Am gebräuchlichsten ist es jetzt, die Calomeldämpfe in einen Raum (Ballon u. s. w.) treten zu lassen, in den von der entgegengesetzten Seite Wasserdampf einströmt (Henry, Soubeiran). Das so erhaltene Präparat führt den Namen Dampfcalomel.

Die Darstellung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege ist zuerst von Scheele empfohlen worden. Man erhält, wie schon oben gesagt, einen Niederschlag von Quecksilberchlorür, wenn man die Auflösung irgend eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salzsäure oder mit der Auflösung eines Chlorids vermischt, und es kommt nur darauf an, so zu operiren, dass dem Niederschlage sich nicht ein basisches Salz oder ein Doppelsalz beimengt, zu deren Bildung die Quecksilberoxyde bekanntlich so sehr geneigt sind. Man bereitet sich eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (siehe dies), die möglichst frei ist von Oxydsalz, verdünnt dieselbe stark mit Wasser, wenn nöthig unter Zusatz von Salpetersäure, damit nicht Ausscheidung von basischem Salze stattfinde, und setzt zu derselben, möglichst rasch und unter starkem Umrühren, eine verdünnte Lösung von Kochsalz, welche man mit Salzsäure angesäuert hat, so lange noch dadurch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird dann zuerst durch Decantiren, Aufgiessen von Wasser, zuletzt auf dem Filter ausgesüsst und bei Ausschluss von Licht getrocknet. Mohr zieht es vor, die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls in verdünnte, etwas überschüssige Salzsäure zu giessen. Die Anwendung von Salmiak zur Darstellung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege ist ganz unstatthaft, weil dabei die Bildung von ammoniakalischen Verbindungen nicht vollständig vermieden werden kann.

Leitet man in eine, bei ungefähr 50° C. gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid, Schwefligsäuregas, so scheidet sich Quecksilberchlorür als schimmerndes Pulver aus. Nach Digestion der mit dem Gase gesättigten Flüssigkeit lässt man erkalten, filtrirt und wäscht den Niederschlag aus. Das Filtrat enthält meist noch Chlorid, welches durch wiederholte Behandlung mit schwefliger Säure in Chlorür verwandelt werden kann.

Wöhler[1]) meint, dass dieser Weg der Bereitung des Chlorürs für die Benutzung desselben als Medicament ein sehr geeigneter sein werde, da das so erhaltene Präparat die krystallinische Beschaffenheit des sublimirten Präparats habe. Nach Versuchen von Sartorius[2]) und C. W. Stein[3]) erhält man auf diese Weise die theoretisch berechnete Menge Calomel fast genau, nur darf man keine concentrirte Sublimatlösung anwenden, sondern muss auf 1 Thl. Quecksilberchlorid 80 Thle. Wasser nehmen. Es ist gut, die Flüssigkeit nach dem Einleiten von schwefliger Säure nicht bis zum Sieden, sondern nur etwa auf 70 bis 80° C. zu erhitzen und dieselbe nach dem Fällen noch einige Zeit stehen zu lassen, oder das vom Calomel Abfiltrirte nochmals zu erhitzen. Nach T. Fairley[4]) kann man auch Lösungen von unterchlorigsauren Alkalien zur Reduction des in siedender, saurer Lösung befindlichen Quecksilberchlorids anwenden.

Das sublimirte Quecksilberchlorür bildet, wie schon oben angeführt, etwas durchscheinende, strahlig krystallinische, gleichsam geschmolzene Massen oder isolirte Krystalle, welche tetragonale Prismen sind. Geritzt gibt es einen fast citronengelben Strich und präparirt ein gelblich weisses Pulver. Das präcipitirte Chlorür ist im Allgemeinen lockerer als das präparirte, und seine Farbe ist rein weiss oder fast rein weiss, ebenso das in Pulverform verdichtete. Das specifische Gewicht ist 7·176, das des natürlichen nach Haidinger 6·482, das specifische Gewicht seines Dampfes ist 8·2 bei 440° nach Deville und Troost[5]), 8·35 nach Mitscherlich[6]), entsprechend einem Moleculargewichte von 235·17, während die Formel Hg_2Cl_2 471 verlangt.

Es scheint danach, dass Calomel beim Verdampfen in Quecksilber und Quecksilberchlorid zerfällt, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Hiermit übereinstimmend beobachtete Erlenmeyer[7]), dass im so erhaltenen Sublimate etwas Quecksilberchlorid und Quecksilberkügelchen enthalten sind, und Debray[8]) fand, dass wenn man in den in einem Platingefässe auf 440° erhitzten Dampf einige Secunden eine vergoldete Silberröhre taucht, durch die kaltes Wasser fliesst, sich darauf ein graues Pulver absetzt, das aus Calomel und fein vertheiltem Quecksilber besteht. Unmöglich ist es jedoch nicht, dass dem Calomel die mit der Dampfdichte übereinstimmende Formel HgCl zukommt und ein kleiner Theil der Verbindung bei der Verdampfungstemperatur zersetzt wird ($2\,HgCl = Hg + HgCl_2$).

Das Chlorür verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, etwas weniger leicht als das Chlorid, jedoch entsteht, wie schon oben angegeben, bei wiederholtem Sublimiren etwas Chlorid, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, so dass also das früher gebräuchliche oft wiederholte Sublimiren des Präparats, behufs der vermeinten vollständigeren Versüssung, unzweckmässig war. Am Lichte wird es grau gefärbt, durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

In Wasser, auch Weingeist und Aether, ist das Chlorür so gut wie unlöslich. Auch verdünnte Säuren wirken, besonders in der Kälte, so gut wie nicht darauf. Mit Salzsäure gekocht, wird Chlorid gebildet unter Abscheidung von Quecksilber; concentrirte heisse Schwefelsäure gibt damit

---

1) Ann. Chem. Pharm. **90**, 124. — 2) Ann. Chem. Pharm. **96**, 335. — 3) Dingl. pol. J. **147**, 316. — 4) Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 42. — 5) Compt. rend. **45**, 821. — 6) Pogg. Ann. **29**, 193. — 7) Ann. Chem. Pharm. **131**, 124. — 8) Compt. rend. **83**, 330.

schwefelsaures Quecksilberoxyd und Chlorid; Salpetersäure gibt Salpetersäuresalz und Chlorid. Chlor wird davon schnell absorbirt, indem Chlorid gebildet wird; Jod und Brom wirken auf ähnliche Weise.

Die Lösungen der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie die Lösungen der Kohlensäuresalze derselben schwärzen das Chlorür durch Abscheidung von Oxydul. Kermes und Goldschwefel geben mit demselben Schwefelquecksilber und Antimonchlorid, wenn man sie damit verreibt, was wegen des häufigen Verordnens mit den genannten Körpern zu wissen nöthig ist. Nur im vollkommen trocknen Zustande findet keine Zersetzung statt. Blausäure und blausäurehaltige Wässer bilden damit Quecksilbercyanid und Salzsäure, unter Abscheidung von Quecksilber ($Hg_2 Cl_2 + 2 HCy = Hg Cy_2 + Hg + 2 HCl$); Lösungen von Chloriden, wie von Kochsalz, von Salmiak u. a. m., geben damit theils lösliche, theils unlösliche Doppelverbindungen. Lösungen von schwefligsauren Alkalien geben unter Abscheidung von Quecksilber ein Doppelsalz von schwefligsaurem Alkali und schwefligsaurem Quecksilberoxyd (siehe schwefligsaures Quecksilberoxyd).

Die Prüfung des in den Officinen vorräthigen Quecksilberchlorürs ergibt sich im Allgemeinen aus dem Vorstehenden. Es muss im präparirten Zustande den gehörigen Grad von Feinheit besitzen; es muss gelblich weiss sein, ohne einen Stich ins Graue (Reduction durch Licht; Oxydul durch den Präparirstein); im Platinlöffel erhitzt, muss es sich vollständig verflüchtigen (erdige Substanzen aus der Reibschale, absichtliche Verfälschungen mit nicht flüchtigen Körpern); mit Natronlauge erwärmt darf sich kein Ammoniak entwickeln; mit Wasser in der Kälte oder in sehr gelinder Wärme geschüttelt, darf die abfiltrirte, vollkommen klare Flüssigkeit nicht getrübt werden, wenn man auf die Oberfläche derselben mit einem Glasstabe einen Tropfen einer Zinnchlorürauflösung bringt, und ebenso wenig dürfen Schwefelwasserstoff und Alkalien darin eine Färbung oder einen Niederschlag erzeugen (Quecksilberchlorid).

Ueber die durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorür entstehenden Verbindungen siehe später: Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

Schwefel-Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2, S Cl_2$, wird erhalten durch Zusammenbringen von Quecksilberchlorür und Chlorschwefel und gelindes Erwärmen nach 24 Stunden, wobei zuerst der überschüssige Chlorschwefel verdampft, der Rückstand dann roth wird und sublimirt. Auch entsteht die Verbindung durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 94 Thln. Sublimat und 6 Thln. Schwefel in einer mit Trichter bedeckten Porcellanschale, wobei die Verbindung sublimirt. Man erhält es ferner durch Erhitzen von Quecksilberchlorid mit Fünffach-Schwefelarsen, wobei zuerst Arsenchlorür übergeht und Zinnober zurückbleibt:



$$7 HgCl_2 + As_2 S_5 = 2 AsCl_3 + 3 HgS + 2 Hg_2 SCl_4.$$

Das Schwefel-Quecksilberchlorür bildet rectanguläre Säulen und Nadeln, die in der Hitze zur braunen Flüssigkeit schmelzen und ohne Zersetzung sich verflüchtigen lassen. Wasser zersetzt die Verbindung sogleich, indem Quecksilberchlorid in Lösung geht und Schwefel hinterbleibt (Capitaine[1]).

---

[1]) J. Pharm. 25, 525 und 566; J. pr. Chem. 18, 422.

Auch mit Schwefelsäureanhydrid verbindet sich Quecksilberchlorür nach H. Rose[1]) direct, indem eine durchscheinende Masse entsteht.

Zinn-Quecksilberchlorür, $Hg_2Cl_2, SnCl_2$, wird nach Capitaine[2]) erhalten durch Erhitzen eines Amalgams von 3 Thln. Zinn und 1 Thl. Quecksilber mit 24 Thln. Calomel und Sublimation der grauen, schwammigen, von dem darunter befindlichen Quecksilber getrennten Masse in einem lose verschlossenen Kolben, wobei Zinnchlorid entweicht. Es bildet kleine, weisse, dendritische Krystalle und wird beim Verdampfen zum Theil, beim Uebergiessen mit Wasser völlig zersetzt, indem das Zinnchlorür metallisches Quecksilber reducirt.

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid, ätzendes Quecksilbersublimat, *Mercurius sublimatus corrosivus, Hydrargyrum muriaticum corrosivum*). — Formel: $HgCl_2$. — Moleculargewicht = 271. — In 100: Quecksilber 73·8, Chlor 26·2.

Quecksilberoxyd löst sich reichlich in heisser Salzsäure; die Auflösung enthält Chlorid und liefert beim Erkalten oder Abdampfen Krystalle desselben. Löst man Quecksilber, unter Zufügung von Salpetersäure, in heisser Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten oder Verdampfen ebenfalls Chlorid (siehe unten).

Wird Quecksilber in einem Strome Chlorgas erhitzt, so verbrennt es mit blasser Flamme zu einem weissen Sublimate von Quecksilberchlorid. Auf diese Weise wurde das Chlorid fabrikmässig in England von Thomson bereitet. Das Chlor muss im Ueberschusse vorhanden sein, sonst entsteht Chlorür.

Gewöhnlich stellt man sich das Quecksilberchlorid in chemischen Fabriken durch Sublimation eines Gemisches aus gleichen Theilen schwefelsaurem Quecksilberoxyd (s. dies) und Kochsalz in weithalsigen Retorten dar:



$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Um die Bildung von Quecksilberchlorür aus dem dem schwefelsauren Quecksilberoxyde fast immer in geringer Menge beigemengten Oxydulsalze zu verhüten, setzt man dem zu sublimirenden Gemenge gewöhnlich etwas Braunstein zu. Wegen der Giftigkeit der Dämpfe des Quecksilberchlorids umgibt man den Mantel des Schornsteins, unter welchem die Capellen stehen, mit Glasfenstern, damit keine Dämpfe in das Arbeitslocal dringen können. Das Quecksilberchlorid sublimirt zwar leicht, noch leichter als das Chlorür, aber da das Sublimat leicht schmilzt und dann auf den erhitzten Boden des Sublimirgefässes herabtropft, so hat man ein Zerspringen desselben eher zu fürchten, als bei der Sublimation von Calomel. Gegen das Ende der Sublimation steigert man die Temperatur rasch bis zum anfangenden Schmelzen, um dem Sublimate die dichte, krystallinische Beschaffenheit zu ertheilen. — Bei dem niedrigen Preise der Salpetersäure kann man auch in einer Retorte eine Auflösung von Quecksilber in Salpetersalzsäure bereiten (Wittstein empfiehlt 6 Thle. Quecksilber in 15 Thln. Salzsäure von 1·13 specifischem Gewicht und 10 Thln. Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht), die Auflösung in der Retorte selbst zur Trockne eindampfen und den Rückstand bis zur Sublimation

[1]) Pogg. Ann. **44**, 325. — [2]) J. Pharm. **25**, 549; J. pr. Chem. **18**, 422.

erhitzen, nachdem man die Retorte hoch mit Sand umschüttet und eine trockne Vorlage angelegt hat.

Das sublimirte Quecksilberchlorid des Handels stellt eine durchsichtige, krystallinische Masse dar, welche geritzt keinen gelben Strich gibt und zerrieben kein gelblich weisses, sondern ein weisses Pulver liefert. Bei vorsichtiger Sublimation erhält man Krystalle, welche dem rhombischen Systeme angehören. Aus Lösungen krystallisirt das Chlorid sehr leicht, gewöhnlich in langen, dünnen, prismatischen Krystallen. Die Krystalle sind verschieden von denen, welche durch Sublimation entstehen, gehören aber demselben Systeme an. Sehr schöne Krystalle werden aus einer Lösung von Zinkquecksilberchlorid erhalten (s. dies). Das specifische Gewicht des Chlorids ist 5·4. Bei ungefähr 265° C. schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 293° C. siedet. Das specifische Gewicht des Dampfes ist 9·420, entsprechend der Moleculargrösse 271.

In kaltem Wasser ist es mässig, in siedendem leicht löslich. Nach Poggiale[1]) lösen 100 Thle. Wasser bei:

0° . . .	5·73 Thle.	60° . . .	13·86 Thle.
10 . . .	6·57 „	70 . . .	17·29 „
20 . . .	7·39 „	80 . . .	24·30 „
30 . . .	8·43 „	90 . . .	37·05 „
40 . . .	9·62 „	100 . . .	53·96 „
50 . . .	11·34 „		

Leichter noch ist es in Alkohol, Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen, etwas schwerer in Glycerin löslich, indem von kaltem Alkohol nur 2·3 Thle. (nach anderen Angaben 3 Thle.), von siedendem 1·16 Thle., von Aether 3 Thle. (nach anderen Angaben 4 Thle.), von Glycerin 14 Thle.[2]) zur Lösung erforderlich sind. Schüttelt man die wässerige Lösung mit Aether, so geht das Chlorid in diesen über. Beim Verkochen aller Lösungen verflüchtigt sich etwas Chlorid mit dem Auflösungsmittel.

Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer; diese Reaction wird durch einige Chloride, z. B. durch Kochsalz oder Salmiak, aufgehoben. Am Lichte wird die Lösung zersetzt, es scheidet sich Chlorür aus, Sauerstoff entweicht und die Füssigkeit enthält Salzsäure. Die Hälfte des Chlors wirkt also zersetzend auf Wasser, wie es das freie Chlor thut. Die Wirkung auf organische Substanzen ist ähnlicher Art; die Hälfte des Chlors entzieht denselben Wasserstoff, so dass Chlorür und Salzsäure entstehen, besonders schnell im Sonnenlichte. Eiweiss wird durch eine Lösung von Quecksilberchlorid sehr stark gefällt, und deshalb gibt Eiweiss das beste Gegengift ab bei Vergiftungen mit dem so äusserst giftigen Sublimat. Weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, noch überhaupt eine Sauerstoffsäure, zerlegt das Chlorid; Salpetersäure und auch Salzsäure lösen es aber in beträchtlicher Menge auf. Die heiss bereitete Lösung in concentrirter Salzsäure erstarrt, nach Boullay[3]), beim Erkalten zu einer krystallinischen, schon durch die Wärme der Hand schmelzenden, perlmutterglänzenden Masse von $2\,HgCl_2, HCl$ (saures Chlorid).

Die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids verhält sich in mehreren Fällen gegen Reagentien wie die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes,

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 8, 463. — [2]) Fairley, Monit. scient. [3] 9, 685. — [3]) Ann. chim. phys. 34, 243.

in anderen Fällen aber abweichend, wie oben Seite 1071 ausführlich angegeben worden ist. Auf Kupfer scheidet dieselbe sogleich Quecksilber ab; auf metallischem Gold bleibt aber ein Tropfen der Auflösung unverändert; wenn man indess die benetzte Stelle mit Zink oder Eisen berührt, so entsteht sogleich ein bläulicher Fleck auf der Oberfläche des Goldes, indem sich das unedle Metall auflöst.

Die Prüfung des Quecksilberchlorids wird aus dem Mitgetheilten erkannt; es muss sich vollständig in Wasser auflösen (Chlorür) und die Auflösung muss sich auf angegebene Weise verhalten.

Man wendet das Quecksilberchlorid als Medicament an; es dient zur Bereitung anderer Medicamente (Calomel, Jodquecksilber, weisser Präcipitat), erleidet mehrfache Anwendung zu technischen Zwecken, so zum Aetzen in Stahl, in der Kattundruckerei als Reservage, und ist von Kyan als Mittel gegen die Trockenfäule des Holzes empfohlen worden, wozu es jetzt ausgedehnte Anwendung findet (Kyanisiren des Holzes). Auch bei anderen Substanzen wird es als ein die Fäulniss verhinderndes Mittel vielfach angewandt. Es war das gewöhnliche Gift des Mittelalters und der späteren Zeiten (Marquise von Brinvilliers, Gift der Medici's und der Borgia's.

Das Quecksilberchlorid bildet mit anderen Chloriden sehr ausgezeichnete Doppelchloride, in denen das Quecksilberchlorid dem anderen Chloride gegenüber gleichsam die Rolle einer Säure spielt. Ausser mit Metallchloriden vermag es sich auch mit dem Phosphorpentachlorid zu verbinden. Die interessantesten Doppelchloride sollen im Folgenden beschrieben werden; sie sind von v. Bonsdorff[1]) untersucht.

Quecksilberchlorid mit Phosphorpentachlorid, $3\,HgCl_2$, $2\,PCl_5$. — Die Verbindung entsteht durch Erhitzen von 2 Mol. Phosphorpentachlorid mit 3 Mol. Quecksilberchlorid auf 200 bis 220^0 und nochmaliger Sublimation des erhaltenen Productes. Sie bildet weisse, perlglänzende Nadeln, die unzersetzt flüchtig sind, an der Luft rauchen und von Wasser sogleich zersetzt werden (Baudrimont[2]).

Kalium-Quecksilberchlorid. — Wenn man eine gewogene Menge von Chlorkalium in Wasser löst, die Lösung bei 30^0 C. mit gepulvertem Quecksilberchlorid sättigt, und ihr hierauf noch eben so viel Chlorkalium zusetzt, als angewandt worden war, so erhält man beim Verdunsten grosse, durchsichtige, rhombische Prismen von $2\,KCl, HgCl_2 + H_2O$. Verdampft man die Lösung ohne Zusatz von Chlorkalium, so resultiren feine Nadeln des Salzes $KCl, HgCl_2 + H_2O$. Gleiche Aequivalente Chlorkalium und Quecksilberchlorid geben nämlich immer das letztere Salz, durch noch 1 Aeq. Chlorkalium mehr wird das erstere Salz erhalten (Rammelsberg[3]). Sättigt man eine Auflösung von Chlorkalium bei 60^0 C. mit Quecksilberchlorid, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer Masse von zarten Nadeln, welche der Formel $KCl, 2\,HgCl_2 + 2\,H_2O$ entsprechen.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von Kalium-Quecksilberchlorid mit Kupferchlorid, so erhält man beim Verdunsten stark glasglänzende, smaragd- bis grasgrüne rhombische Krystalle von der Zusammensetzung

---

[1]) Pogg. Ann. **17**, 115. — [2]) Ann. chim. phys. [4] **2**, 45. — [3]) Pogg. Ann. **90**, 34.

$6\,KCl, 3\,HgCl_2, CuCl_2 + 2\,H_2O$, welche sich aus der Lösung in kochendem Wasser bei warmem Abdampfen unzersetzt umkrystallisiren lassen, bei raschem Abkühlen sich aber zersetzen (v. Bonsdorff[1]).

Rubidium-Quecksilberchlorid. — Beim Vermischen der neutralen Lösungen beider Salze und Eindampfen erhält man kleine, nadelförmige Krystalle des Salzes $HgCl_2, 2\,RbCl$, beim freiwilligen Verdunsten grosse, farblose Prismen desselben Salzes mit 2 Mol. H_2O. Bei Anwendung gleicher Gewichtstheile Quecksilberchlorid und Rubidiumchlorid erhält man seidenglänzende Nadeln des Salzes $2\,HgCl_2, RbCl$, das beim Erhitzen auf 50° Quecksilberchlorid verliert und in $HgCl_2, RbCl$ übergeht (R. Godeffroy[2]).

Natrium-Quecksilberchlorid. — Chlornatrium bildet mit dem Quecksilberchlorid die beiden Verbindungen $2(NaCl, HgCl_2) + 3\,H_2O$ und $2\,NaCl, HgCl_2$. Die erste, welche in schönen, sechsseitigen Prismen krystallisirt, wird durch Schütteln einer gesättigten Kochsalzlösung mit gepulvertem Quecksilberchlorid oder durch Eintragen von Kochsalz in mit Quecksilberchlorid gesättigte Kochsalzlösung erhalten, löst sich in 0·33 Thln. Wasser von 15° und ist auch in Weingeist leicht löslich. Aether entzieht der wässerigen Lösung das unzersetzte Doppelsalz (Lassaigne). Die zweite Verbindung, $2\,NaCl, HgCl_2$, entsteht aus der ersten, wenn man zur Lösung derselben Kochsalz setzt oder das wässerige Gemisch von Kochsalz und Quecksilberchlorid mit Weingeist fällt.

Ammonium-Quecksilberchlorid. — Ammoniumchlorid und Quecksilberchlorid können sich in mehreren Verhältnissen vereinigen. Eines von diesen Doppelchloriden ist schon sehr lange unter dem Namen Alembrothsalz (*Sal Alembroth*) bekannt. Es krystallisirt in flachen, rhombischen Prismen, hat die Formel $2\,NH_4Cl, HgCl_2 + H_2O$ und ist isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalze (Mitscherlich). Es verliert in trockner Luft das Wasser, ohne seine Gestalt zu verändern. Man erhält es durch Auflösen von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Quecksilberchlorid in Wasser und Abdampfen. — Kane erhielt aus einer Auflösung von gleichen Molecülen Salmiak und Quecksilberchlorid die Salze $NH_4Cl, HgCl_2$ und $2\,NH_4Cl, 2\,HgCl_2 + H_2O$, das erstere in Rhomboëdern, das zweite in langen, seidenglänzenden Nadeln. Holmes[3]) erhielt beim Erkalten einer Lösung von 1 Thl. Salmiak und 25 Thln. Quecksilberchlorid in Salzsäure eine Verbindung, $2\,NH_4Cl, 9\,HgCl_2$, und durch Behandeln derselben mit sehr überschüssiger Salzsäure oder Lösen von 2 Mol. Salmiak und 3 Mol. Quecksilberchlorid in dieser Säure ein Salz, $2\,NH_4Cl, 3\,HgCl_2 + 4\,H_2O$. Die Bildung leicht löslicher Doppelchloride ist die Ursache der Leichtlöslichkeit des Quecksilbersublimats in salmiakhaltigem Wasser. Eine solche Lösung darf nicht für eine reine Chloridlösung angesehen werden.

Calcium-Quecksilberchlorid. — Es können zwei Verbindungen der beiden Chloride enthalten werden. Löst man Quecksilberchlorid bis zur Sättigung in einer Auflösung von Chlorcalcium auf, so scheiden sich schöne, luftbeständige Tetraëder aus, der Formel $CaCl_2, 5\,HgCl_2 + 8\,H_2O$

---

[1]) Pogg. Ann. 33, 81. — [2]) Arch. Pharm. [3] 12, 47. — [3]) Chem. News 5, 351.

entsprechend. Nach Abscheidung dieser Krystalle gibt die Flüssigkeit, beim Verdunsten in gelinder Wärme, grosse, prismatische Krystalle von $CaCl_2, 2HgCl_2 + 6H_2O$, welche sehr zerfliesslich sind.

Baryum-Quecksilberchlorid, $BaCl_2, 2HgCl_2 + 2H_2O$, und Strontium-Quecksilberchlorid, $SrCl_2, 2HgCl_2 + 2H_2O$, treten in nicht gut bestimmbaren, nadelförmigen Krystallen auf.

Magnesium-Quecksilberchlorid. — Die Salze $MgCl_2, 3HgCl_2 + 5H_2O$ (rhombische Blätter) und $MgCl_2, HgCl_2 + 6H_2O$ (rhombische Säulen) sind beide zerfliesslich.

Zink-Quecksilberchlorid, $ZnCl_2, HgCl_2 + 4H_2O$, bildet nach v. Bonsdorff sehr zerfliessliche Nadeln und Tafeln. Auch mit Nickelchlorür, Manganchlorür, Eisenchlorür bildet das Quecksilberchlorid Doppelsalze, von denen die beiden letzteren gleiche Zusammensetzung mit dem Zinkchlorid-Doppelsalze haben und mit diesem isomorph sind. Die Doppelchloride von Zink und Mangan sind in einer Beziehung interessant. Löst man nämlich in deren Auflösung Quecksilberchlorid im Ueberschusse auf, so erhält man dasselbe beim Verdampfen der Auflösung in sehr schönen grossen Krystallen, wie man sie auf anderen Wegen nicht bekommen kann. — Chlorkobalt und Kupferchlorid geben ähnliche krystallisirbare Salze, aber mit Chlorblei konnte keine Verbindung erhalten werden (v. Bonsdorff).

Auch mit verschiedenen Sauerstoffsalzen geht das Quecksilberchlorid Verbindungen ein. Die folgenden sind bemerkenswerth.

Quecksilberchlorid und schwefligsaures Ammonium. — Man erhält die Verbindung $2(NH_4)_2SO_3 + 3HgCl_2$, wenn man eine heiss gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid zu einer kalten Lösung von schwefligsaurem Ammonium gibt. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und gibt beim Erhitzen ihrer Lösung Quecksilberchlorür und schweflige Säure (Péan de St. Gilles[1]), siehe auch schwefligsaures Quecksilberoxyd).

Quecksilberchlorid und chromsaures Kalium. — Aus einer Auflösung von gleichen Molecülen Quecksilberchlorid und dichromsaurem Kalium schiessen beim Erkalten oder Verdampfen rothe, harte Krystalle an, welche nach der Formel $HgCl_2 + K_2Cr_2O_7$ zusammengesetzt sind [Millon[2]), Darby]. — Vermischt man eine Auflösung von 2 Mol. Quecksilberchlorid und 1 Mol. neutralem chromsaurem Kalium und fügt man soviel Salzsäure hinzu, als zum Auflösen des entstandenen Niederschlages von chromsaurem Quecksilberoxyd erforderlich ist, so liefert die Flüssigkeit beim Verdampfen kleine, blassrothe, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Krystalle, der Formel $2HgCl_2 + K_2CrO_4$ entsprechend (Darby[3]). Geuther betrachtet diese Verbindungen als Chromsäuredoppelsalze, verbunden mit Haloiddoppelsalzen $(HgCr_2O_7 + K_2Cr_2O_7) + HgCl_2, 2KCl$ und $(HgCrO_4 + K_2CrO_4) + 3HgCl_2, 2KCl$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 84, 266 u. 269. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 18, 388; Berzel. Jahresber. 27, 186. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 65, 204.

Quecksilberchlorid und chromsaures Ammonium. — Aus einer gemischten Lösung von Quecksilberchlorid und dichromsaurem Ammonium scheidet sich beim Verdampfen das Doppelsalz $HgCl_2 + (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O$ in rothen, grossen, sechsseitigen Prismen aus (Abel und Richmond[1]). Das Salz wurde früher von Darby[2]) für $HgCl_2, 2NH_3, 2CrO_3$ gehalten. — Die Mutterlauge gibt bei weiterem Verdampfen das Salz $HgCl_2 + 3(NH_4)_2Cr_2O_7$) in rothen Nadeln (Abel und Richmond). W. Clarke und D. Stern[3]) konnten dies Salz nicht erhalten und fanden die erstgenannte Verbindung wasserfrei.

Quecksilberchlorid und Chromchlorid-Ammoniak, $Cr_2Cl_6, 8NH_3, 6HgCl_2$, wird nach Clève[4]) durch freiwilliges Verdunsten des wässerigen Gemisches beider Salzlösungen in dünnen, rosafarbenen Tafeln erhalten.

Quecksilberchlorid und essigsaures Kupfer. — Aus den vermischten, kalt gesättigten Lösungen von neutralem essigsaurem Kupfer und Quecksilbersublimat setzen sich allmälig concentrisch strahlige Halbkugeln von tiefblauer Farbe ab, der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2, CuO, 2HgCl_2$ entsprechend. Kaltes Wasser wirkt wenig auf die Verbindung, siedendes Wasser scheidet ein hellgrünes Pulver ab und Quecksilberchlorid geht in Lösung (Hütteroth und Wöhler[5]).

Quecksilberoxychloride. — (Basische Chloride.) Oxychloride des Quecksilbers bilden sich auf sehr verschiedene Weise. So wenn Quecksilberoxyd auf Sublimatlösung wirkt, wenn Sublimatlösung unvollständig mit Kali oder Natron gefällt, oder mit kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem Natrium vermischt wird, und wenn Chlor auf Quecksilberoxyd einwirkt. Die ausgedehntesten Untersuchungen über diese Verbindungen sind von Millon[6]) und Roucher[7]). Das Quecksilberchlorid vereinigt sich nach diesen mit verschiedenen Mengen Quecksilberoxyd, und es ist schwierig, nicht Gemenge der verschiedenen Verbindungen zu erhalten. Mehrere derselben können in verschiedenen Modificationen auftreten, was davon kommen soll, dass sich bald das gelbe, bald das rothe Oxyd darin findet.

Die Resultate der Untersuchung Millon's sind in dem Folgenden enthalten. Man bereitet sich zur Darstellung der Verbindungen zunächst eine bei 15° C. gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid und eine bei derselben Temperatur gesättigte Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium, die völlig frei sein muss von neutralem kohlensaurem Kalium. Das letztere Salz fällt nämlich aus der Chloridlösung anfangs reines Oxyd, nur das erstere fällt von vornherein lediglich Oxychlorid.

Die Verbindung $2HgO, HgCl_2$ wird erhalten, wenn man 1 Vol. der Lösung des zweifach kohlensauren Kaliums mit 6 bis 10 Vol. Chloridlösung vermischt, umrührt und den entstandenen Niederschlag sogleich abfiltrirt. Sie ist, so bereitet, ein ziegelrothes, nicht krystallinisches Pulver. Aus diesem Oxychloride lässt sich durch Kali gelbes Oxyd abscheiden. — Wird 1 Vol. der Lösung des Kalisalzes mit 3 bis 4 Vol.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 76, 253. — [2]) A. a. O. — [3]) Am. Chemist. 3, 351. — [4]) Jahresber. f. Chem. 1862, 150. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 53, 142. — [6]) Ann. chim. phys. [3] 27, 353; Berzel. Jahresber. 27, 181; J. pr. Chem. 49. 216. — [7]) Ann. chim. phys. [3] 18, 372; J. pr. Chem. 49, 363.

Chloridlösung vermischt, wohl umgerührt und stehen gelassen, so bildet sich im ersten Augenblicke ein lebhaft gelber Niederschlag, aber dieser bekommt sehr bald, besonders beim Umschütteln, eine lebhaft rothe Farbe, nachher einen Stich in Purpur und zuletzt ins Violette. Er ist dann schwer geworden, so dass er leicht zu Boden fällt, und erscheint etwas krystallinisch. Er ist dieselbe Verbindung wie die vorhergehende und gibt ebenfalls gelbes Oxyd.

Vermischt man 1 Vol. der Kaliumsalzlösung mit 3 Vol. der Quecksilberchloridlösung, so sieht man, beim heftigen Umrühren mit einem Glasstabe, an den Stellen, wo dieser die Glaswand reibt, schwarze Striche sich bilden. Man giesst dann die Masse aus dem Glase, macht darin eine neue Mischung und schüttelt diese tüchtig um. Der Niederschlag bekommt nun eine dunklere Farbe, welche bald in glänzend Schwarz übergeht, er wird schwer und lässt sich leicht auswaschen. Die chemische Zusammensetzung desselben ist die des vorhergehenden Oxychlorids, nämlich $2\,HgO, HgCl_2$, aber es wird daraus durch Kali rothes Oxyd abgeschieden. Die kleine Menge der an der Glaswand entstandenen schwarzen Verbindung hat den ausgeschiedenen Niederschlag disponirt, ebenfalls schwarz zu werden. Nach Mitscherlich[1]) ist es die Krystallisationskraft, welche diese Umänderung herbeiführt, und unterscheiden sich das ziegelrothe und das schwarze Oxychlorid nur durch verschiedene Dichtigkeit.

Das Oxychlorid, $3\,HgO, HgCl_2$, wird erhalten, wenn man die erwähnten beiden Lösungen (des Kaliumsalzes und Quecksilberchlorids) zu gleichen Volumen vermischt und die Mischung ruhig stehen lässt. Sie fängt bald an sich zu trüben und sich mit goldglänzenden, dem Musivgold ähnlichen Schuppen der Verbindung zu füllen. Diese halten sich beim Auswaschen glänzend, aber die Farbe fängt an sich ins Graue oder Braune zu ziehen. Kali scheidet gelbes Oxyd daraus ab.

Vermischt man 1 Vol. der Chloridlösung mit 4 bis 6 Vol. Kaliumsalzlösung, also mit einem grossen Ueberschusse der letzteren, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag; aber nach einiger Ruhe fängt Kohlensäuregas an sich zu entwickeln, und es entsteht an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Krystallkruste, die allmälig grösser wird. Diese ist das Oxychlorid, $4\,HgO, HgCl_2$. Dies Oxychlorid setzt sich aus allen Flüssigkeiten ab, welche von den vorhergehenden Oxychloriden abfiltrirt worden sind, wenn man dieselben stehen lässt, und wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid in der Wärme unvollständig mit Kalihydrat ausfällt. Kali scheidet daraus rothes Oxyd ab. Alle übrigen Oxychloride verwandeln sich in dies, wenn man sie mit siedendem Wasser behandelt, und aus dem Wasser setzen sich beim Erkalten glänzende, dem Musivgold gleichende Schuppen ab, welche ebenfalls dies Oxychlorid sind, aber gelbes Oxyd geben.

Wie schon gesagt, fällt neutrales kohlensaures Kalium aus Quecksilberchloridlösung zuerst gelbes Oxyd; es findet dabei keine Entwickelung von Kohlensäure statt, es entsteht also zugleich zweifach kohlensaures Kalium, und in Folge hiervon scheidet sich dann Oxychlorid aus. Da überschüssiges zweifach kohlensaures Kalium und Natrium eine verdünnte Auflösung von Quecksilberchlorid nicht sogleich fällen, so kann man die

---

[1]) Siehe dessen Lehrbuch.

letztere benutzen, um die Gegenwart von neutralem Carbonat in den Bicarbonaten nachzuweisen.

Von Roucher[1]) sind sechs Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Quecksilberoxyd dargestellt worden, worin das erstere zu dem letzteren in dem Verhältnisse steht von

$$1 : 1/2 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.$$

Die Verbindung aus gleichen Molecülen konnte nicht erhalten werden.

In jeder dieser Verbindungen kann das Quecksilberoxyd als rothe und gelbe Modification enthalten sein.

Dieselbe Verbindung kann endlich, unabhängig von den zwei Hauptzuständen, bisweilen in mehreren isomeren Modificationen vorkommen.

Daraus erklärt sich die grosse Anzahl der Körper, die aus der Vereinigung des Chlorids mit dem Oxyde entstehen. Roucher hat deren funfzehn erhalten, hält es aber für wahrscheinlich, dass noch mehrere existiren. Die Beschaffenheit des Oxyds, die Natur des Lösungsmittels für das Chlorid (ob es Wasser oder Alkohol), das Verhältniss des Chlorids zum Oxyd, die Temperatur, selbst das Reiben haben Einfluss darauf, welches Oxychlorid und welche Modification desselben sich bildet.

In der Wärme ist die Wirkung des Chlorids auf das Oxyd immer gleich, welche Modification des Oxyds man auch anwenden mag und welches Lösungsmittel für das Chlorid genommen wird. Es entstehen stets zwei Verbindungen. Die eine, schwarz, krystallinisch und unlöslich, ist $2\,HgO, HgCl_2$ und enthält die rothe Modification des Oxyds; die andere, gelblich weiss und etwas löslich, ist $HgO, 2\,HgCl_2$.

In der Kälte ist das Resultat der Wechselwirkung verschieden nach der Natur des Oxyds und bei dem rothen Oxyde nach der Natur des Lösungsmittels. Das gelbe Oxyd geht dann immer in $3\,HgO, HgCl_2$ über, welche Verbindung ihm im Aeussern völlig gleicht und welche es auch in der gelben Modification enthält. — Wenn bei der Anwendung von rothem Oxyd die Chloridlösung im Ueberschusse ist, so entsteht, wie in der Wärme, das schwarze Oxychlorid, $2\,HgO, HgCl_2$, welches Lösungsmittel auch genommen sein mag; ist aber das Oxyd im Ueberschusse, so variirt die Wechselwirkung nach der Natur des Lösungsmittels. Mit Wasser, und nur damit, erfolgt eine schnelle Wirkung, es zeigt sich, wenn man das Oxyd wiederholt mit neuen Mengen Chloridlösung behandelt, eine eigenthümliche Auflockerung des Oxyds und es entsteht die Verbindung $6\,HgO, HgCl_2 + H_2O$, ein canariengelbes Pulver, das sich unter dem Mikroskope als kleine, rhomboidale Lamellen zeigt. Ist Alkohol das Lösungsmittel für das Chlorid, so findet anfangs gar keine Einwirkung statt, sehr allmälig entsteht aber das schwarze, krystallisirte Oxychlorid, $2\,HgO, HgCl_2$. In einem Falle ist die Wechselwirkung der beiden Körper sehr durch Verreiben modificirt. Wird nämlich das Oxyd in einer Reibschale mit der wässerigen Lösung des Chlorids unter häufiger Erneuerung desselben verrieben, so wird es erst gelb, dann olivenfarben und zuletzt entsteht das schwarze pulverförmige Oxychlorid, $4\,HgO, HgCl_2$, welches rothes Oxyd enthält (siehe oben Millon).

Roucher stellt die von ihm und von Millon erhaltenen Oxychloride auf folgende Weise übersichtlich zusammen:

---

[1]) A. o. a. O.

Oxychloride des rothen Oxyds.

$2HgO, HgCl_2$. In schwarzen Blättchen krystallisirend; entsteht durch anhaltendes Sieden von Quecksilberoxyd mit überschüssigem Chlorid oder durch Fällen des Quecksilberchlorids vermittelst zweifach kohlensauren Kaliums unter fortgesetztem Reiben. Wahrscheinlich ist es auch dies Oxychlorid, welches sich bildet, wenn man durch Wasser, worin Quecksilberoxyd suspendirt ist, Chlorgas leitet, oder wenn man Quecksilberoxyd in concentrirtes Chlorwasser oder besser in Chlorhydrat gibt (bei der Bereitung der unterchlorigen Säure, 1. Abth., S. 343).

$4HgO, HgCl_2$. In dunkelbraunen Blättchen krystallisirt; durch Sieden der Mutterlauge des mit zweifach oder einfach kohlensaurem Kalium gefällten Chlorids.

Dasselbe Oxychlorid, schwarz, durch Einwirkung des Chlorids auf rothes Oxyd in der Kälte unter Mitwirkung von Reiben entstehend.

$5HgO, HgCl_2$. In schwarzbraunen Nadeln krystallisirt; durch langsame Einwirkung von Quecksilberchlorid auf überschüssiges rothes Oxyd in der Kälte entstehend.

$6HgO, HgCl_2$. In dunkelbraunen Blättchen krystallisirt; durch Einwirkung von überschüssigem Oxyd auf Quecksilberchlorid in der Kälte sich bildend.

$6HgO, HgCl_2 + H_2O$. Durch überschüssiges rothes Oxyd auf öfter erneuertes Chlorid in der Kälte gebildet.

Oxychloride des gelben Oxyds.

$HgO, 2HgCl_2$. Gelblichweiss; entsteht in der Kälte und Wärme in einer Quecksilberchloridlösung.

$2HgO, HgCl_2$. Hellziegelroth; wird aus Chloridlösung durch zweifach kohlensaures Kalium gefällt.

Dasselbe Oxychlorid, roth, purpurfarben oder violett, durch Fällen von 1 Vol. der Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium mit 3 bis 4 Vol. Quecksilberchloridlösung erhalten.

$3HgO, HgCl_2$. Ziegelroth; aus überschüssiger siedender Chloridlösung durch neutrales kohlensaures Kalium gefällt.

Dasselbe Oxychlorid, in hellbraunen Blättchen krystallisirt, aus 1 Vol. Chloridlösung durch 1 Vol. der Lösung von zweifach kohlensaurem Kalium gefällt.

Dasselbe Oxychlorid, amorph, aus dem gelben Oxyde und Quecksilberchlorid in der Kälte entstehend.

$4HgO, HgCl_2$. In bräunlich goldgelben Blättchen krystallisirt; aus der beim Kochen von zweifach, dreifach, vierfach und sechsfach basischem Chloride entstehenden Flüssigkeit beim Erkalten erhalten.

Dasselbe Oxychlorid, amorph, durch Erschöpfung des zweifach und dreifach basischen Chlorids mit siedendem Wasser entstehend.

$6HgO, HgCl_2$. Amorph; durch überschüssiges gelbes Oxyd auf Chlorid in der Kälte entstehend.

Bei der Bildung dieser zwei Reihen von Oxychloriden in der Wärme und Kälte findet das Eigenthümliche statt, dass durch Fällen und Auflösen die Verbindungen mit gelbem Oxyd erhalten werden, selbst wenn man von dem rothen Oxyde ausgeht. Will man irgend ein Oxychlorid darstellen, ohne dass das Oxyd aufgelöst wird, so muss man nothwendig das gelbe Oxyd anwenden, wenn man ein Oxychlorid dieses Oxyds haben will. Eine Ausnahme ist die Fällung des Quecksilberchlorids durch zweifach kohlensaures Alkali unter Mitwirkung des Reibens.

Der Uebergang der gelben Modification des Quecksilberoxyds in die rothe erfolgt in den verschiedenen Oxychloriden stets bei fortgesetzter Einwirkung von Wärme.

Die Oxychloride des Quecksilbers geben beim Erhitzen ein Sublimat von Chlorid, oder, unter Entwickelung von Sauerstoff, von Chlorid und Chlorür, und lassen Oxyd zurück, das natürlich in hoher Temperatur zersetzt wird.

Quecksilberbromür, Hg_2Br_2. — Das Quecksilberbromür gleicht ganz dem Quecksilberchlorür und kann, wie dies, entweder durch Sublimation eines Gemenges von 1 Mol. Quecksilberbromid und 1 Atom Quecksilber oder durch Fällung einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Bromkalium erhalten werden. Im ersten Falle tritt es in Krystallen oder als krystallinische Masse, im letzteren Falle als weisses Pulver auf. Das specifische Gewicht ist 7·307 (Karsten). Es sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen, hat eine Dampfdichte von 10·14 (Mitscherlich) und ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

Strontium-Quecksilberbromür. — Eine kochende Auflösung von Bromstrontium löst, nach Löwig[1]), 3 Mol. Quecksilberbromür auf, von denen sich beim Erkalten 1 Mol. wieder ausscheidet. Verdampft man die bleibende Lösung, so schiesst dann das Salz $SrBr_2, 3Hg_2Br_2$ in kleinen Krystallen an. Wasser zersetzt diese Krystalle, die Hälfte des Bromürs wird ausgefällt, und ein höchst lösliches, krystallisirbares Salz, $SrBr_2, Hg_2Br_2$, geht in Lösung.

Quecksilberbromid, $HgBr_2$. — Das Bromid ist im Allgemeinen wie das Chlorid zu erhalten, am bequemsten aber darzustellen durch Zusammenbringen von Quecksilber, Brom, Wasser und Verdampfen der entstandenen Lösung zur Krystallisation. Es ist auflöslich in Wasser und Weingeist, schiesst aus der wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen, aus der weingeistigen in Nadeln an. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. Hjortdahl[2]) erhielt es durch Verdunsten einer Lösung von Quecksilber, Alkohol und Brom in kleinen, spitzen, rhombischen Pyramiden. Specifisches Gewicht 5·92, Dampfdichte 12·16 (Mitscherlich). Beim Erhitzen auf 222^0 (Oppenheim) schmilzt es und sublimirt dann, zeigt überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit dem Chloride. Es ist in Wasser etwas weniger löslich als das Chlorid (in 94 Thln. Wasser von 9^0 und in 4 bis 5 Thln. kochendem, Lassaigne) und leichter löslich in Weingeist und Aether.

Mit vielen Bromiden, so Bromammonium, Bromkalium, Brombaryum u. s. w., bildet das Quecksilberbromid Doppelbromide (Bromo-

[1]) Mag. Pharm. 33, 7. — [2]) Zeitschr. Krystall. 3, 302.

hydrargyrate v. Bonsdorff's), welche wie die entsprechenden Doppelchloride erhalten werden und diesen im Allgemeinen gleichen (v. Bonsdorff[1]), Löwig).

Kalium-Quecksilberbromid, $KBr, HgBr_2$, entsteht beim Verdunsten einer wässerigen Lösung der Componenten und bildet luftbeständige, plattgedrückte, rhombische Säulen. Nach v. Bonsdorff lässt sich auch ein Salz, $2KBr, HgBr_2$, erhalten.

Natrium-Quecksilberbromid bildet theils Nadeln, theils grosse, rhombische Säulen, die an feuchter Luft zerfliessen.

Calcium-Quecksilberbromid, wird beim Verdunsten von mit Quecksilberbromid gesättigtem wässerigem Bromcalcium in luftbeständigen, stark glänzenden Tetraëdern erhalten (v. Bonsdorff).

Strontium-Quecksilberbromid. — Aus einer wässerigen Lösung der Componenten erhielt Löwig die Verbindungen $SrBr_2, HgBr_2$ und $SrBr_2, 2HgBr_2$ in kleinen Krystallen.

Baryum-Quecksilberbromid bildet starke, glänzende Säulen, welche an feuchter Luft zerfliessen (v. Bonsdorff).

Magnesium-Quecksilberbromid. Aus der wässerigen Lösung der Componenten scheiden sich nach v. Bonsdorff zuerst luftbeständige, dünne, breite Blätter, $MgBr_2, 2HgBr_2$, darauf sehr zerfliessliche Krystalle von $MgBr_2, HgBr_2$ aus.

Zink-Quecksilberbromid bildet Säulen und Tafeln, die an trockner Luft beständig sind, an feuchter Luft zerfliessen.

Quecksilberoxybromid (basisches Bromid) entsteht beim Kochen einer Lösung des Bromids mit Quecksilberoxyd, sowie bei unvollständiger Fällung der Bromidlösung mit Kali und Kochen des Niederschlages in der Flüssigkeit. Es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Krystallen oder als gelbes, krystallinisches Pulver aus (Löwig). Mittelst kohlensauren Natriums erhielt Rammelsberg[2]) aus der Bromidlösung ein braunes Oxybromid, der Formel $3HgO, HgBr_2$ entsprechend.

Quecksilberjodür, Hg_2J_2. — Moleculargewicht = 654. — In 100: Hg = 61·8, J = 38·2.

Reibt man Quecksilber mit Jod in dem betreffenden Verhältnisse, unter Befeuchtung mit etwas Weingeist, so bildet sich im Wesentlichen dies Jodür. Eine geringe Beimengung von Jodid, welche sich immer in dem Producte findet, selbst wenn man Jod in unzureichender Menge anwandte, lässt sich durch Behandeln mit Weingeist entfernen, worin sich das Jodid, aber nicht das Jodür löst.

Am besten ist es, nach Winkler, das Jodür durch Verreiben des Jodids mit der erforderlichen Menge Quecksilber darzustellen, wobei man ebenfalls die Masse mit etwas Weingeist benetzt. Auch hier dürfte schliesslich die Behandlung mit Weingeist vorzunehmen sein.

Auf nassem Wege erhält man das Jodür durch wechselseitige Zersetzung einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Jodkaliumlösung. Salpeter-

[1]) Pogg. Ann. 19, 339. — [2]) Pogg. Ann. 55, 248.

saures Quecksilberoxydul ist indess wenig geeignet ein reines Präparat zu geben, weil die freie Salpetersäure, welche nöthig ist, um die Lösung des Salzes in Wasser zu bewerkstelligen, oxydirend auf das Jodür wirkt. Jedenfalls muss man dasselbe sehr schnell von der Flüssigkeit trennen und das Product mit Weingeist oder nach Williams [1]) mit einer Lösung von Chlornatrium ausziehen. Am geeignetsten ist die Auflösung von essigsaurem Quecksilberoxydul. Lefort [2]) löst dieses Salz (30 g) in wässerigem reinem Natriumpyrophosphat (60 g in 300 g Wasser gelöst) und fällt mit Jodkalium (30 g in Wasser gelöst). Das ausfallende, ganz reine Quecksilberjodür hat erst eine braungrüne, dann eine grüne Farbe wie Chromoxyd und wird zuletzt gelbgrün. Yvon [3]) erhitzt gleiche Atome Jod und Quecksilber in einer Retorte auf dem Sandbade nicht über 250°, wobei das Jodür in rothen, beim Erkalten gelb werdenden Krystallen sublimirt.

Das Quecksilberjodür bildet nach Bouchardat gelbe, rhombische, nach Descloizeaux [4]) tetragonale Krystalle, die mit denen des Quecksilberchlorürs isomorph sind, oder ein gelbgrünes Pulver, und ist in Wasser äusserst wenig, in Weingeist unlöslich. Specifisches Gewicht 7·7. Es wird nach Yvon bei 70° roth, bei 220° granatroth, schmilzt bei 290° und siedet bei 310°; es ist wenig beständig, zerfällt leicht, unter verschiedenen Umständen, in Quecksilber und Jodid oder Jodidjodür. Bei langsamem Erhitzen auf 190° sublimirt es unzersetzt, bei raschem Erhitzen gibt es ein Sublimat von metallischem Quecksilber und gelbem Jodidjodür und zerfällt beim Behandeln mit Lösungen von Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und ähnlichen Jodüren in Quecksilber und Jodid, welches letztere sich zu Doppeljodid löst. Auch durch Einwirkung von Licht scheint es, besonders im feuchten Zustande, Zersetzung zu erleiden.

Man hat in neuerer Zeit angefangen, das Quecksilberjodür als Medicament zu benutzen *Hydrargyrum jodatum flavum*, *Pharm. bor. Protojoduretum Hydrargyri*, *Jodetum hydrargyrosum*. Die *Pharmacopoea Germanica* lässt es durch Zusammenreiben von 8 Thln. Quecksilber und 5 Thln. Jod unter Besprengung mit Weingeist bereiten. Wegen der sehr energischen Wirkung des Quecksilberjodids ist sorgfältig dahin zu sehen, dass das Präparat frei davon sei, dass also Weingeist daraus nichts auflöse.

Quecksilberjodidjodür. — Als Boullay [5]) eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Jodkalium fällte, zu welcher $^1/_2$ Atom Jod gegeben war, erhielt er einen gelben Niederschlag, welcher mit Alkohol ausgewaschen werden konnte, ohne Zersetzung zu erleiden, und der Formel $Hg_2J_2\,2\,HgJ_2$ entsprach. Dasselbe Jodidjodür ist es, in welches sich das aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällte Jodür umwandelt, wenn man es längere Zeit in der Flüssigkeit lässt. Durch Zusammenreiben von 3 Mol. Jodid mit 1 Atom Quecksilber lässt es sich ebenfalls sehr leicht darstellen.

Das Quecksilberjodidjodür ist unlöslich in Wasser und, wie gesagt, in Weingeist. Beim Erhitzen wird es roth, schmilzt dann und lässt sich unverändert sublimiren. Die sublimirten Krystalle sind in der Hitze

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 1015. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 823. — [3]) Compt. rend. **76**, 1607; Jahresber. f. Chem. 1873, 288. — [4]) Compt. rend. **84**, 1418. — [5]) Ann. chim. phys. [2] **34**, 345.

roth, werden aber beim Erkalten gelb. Jodwasserstoffsäure und Lösungen der Jodüre verwandeln es zuerst in Jodür, indem sie Jodid lösen, dann erfolgt Ausscheidung von Quecksilber in Folge der Zersetzung des Jodürs (Boullay).

Quecksilberjodid, HgJ_2. — Moleculargewicht = 454. — In 100: Hg = 44·1, J = 55·9. Das Quecksilberjodid unterscheidet sich durch seine prächtig rothe Farbe und seine geringe Löslichkeit in Wasser bedeutend von dem entsprechenden Chloride und Bromide. Beim Zusammenreiben von 1 Atom Quecksilber mit 2 Atomen Jod, unter Benetzen mit Weingeist, entsteht zwar im Wesentlichen dies Jodid, aber es findet immer Verflüchtigung von Jod statt, so dass also etwas Jodür sich bilden muss. Diese Methode der Darstellung ist deshalb nicht zu empfehlen. Nach Dublanc[1]) erhält man es indess frei von Jodür, wenn man 100 Thle. Quecksilber mit 1000 Thln. Weingeist von 93 Proc. übergiesst und 124 Thle. Jod nach und nach in Portionen von 10 Thln. zufügt. Nach jedem Zusatze von Jod schüttelt man um, bis der Weingeist farblos geworden. Sind auf diese Weise 120 Thle. Jod verbraucht, und setzt man dann die letzten 4 Thle. hinzu, so muss der Weingeist gefärbt bleiben. Man wäscht dann mit etwas Weingeist aus.

Gewöhnlich bereitet man sich das Jodid durch wechselseitige Zersetzung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Jodkalium oder Jodeisen. Man löst 8 Thle. Quecksilberchlorid und 10 Thle. Jodkalium, jedes für sich, in Wasser, vermischt die Lösungen, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn sorgfältig aus. Es ist durchaus erforderlich, das angegebene Gewichtsverhältniss inne zu halten, weil ein Ueberschuss von Jodkalium den Niederschlag löst, ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid aber ein mehr oder weniger gelbes, chloridhaltiges Präparat liefert. Williams[2]) löst das Quecksilberchlorid in Salmiaklösung (8 Thle. $HgCl_2$, 4 Thle. NH_4Cl), da es in dieser leichter löslich als in Wasser, und fällt, wie angegeben, mit Jodkalium (10 Thln.). — Soll Jodeisen zur Darstellung des Jodids benutzt werden, was billiger, so übergiesst man 2 Atome Jod mit Wasser und verwandelt dasselbe, durch Hinzufügung von Eisenfeilspänen, in Eisenjodür, FeJ_2. Die erhaltene Lösung wird sogleich mit der Lösung von 1 Mol. Quecksilberchlorid gemischt und das niederfallende Quecksilberjodid rasch von der Flüssigkeit getrennt, damit es nicht durch sich ausscheidendes basisches Eisenchlorid verunreinigt werde.

Das durch Fällung erhaltene Quecksilberjodid ist ein prächtig scharlachrothes Pulver, das nach Dublanc dargestellte ist krystallinisch, fast hyacinthroth. Es wird von Wasser nur unbedeutend (1 Thl. braucht 150 Thle. kaltes Wasser, Wurtz), wohl aber von Weingeist, besonders heissem, von Glycerin (von 340 Thln., Fairley[3]), und auch etwas von Aether und fetten Oelen gelöst. Es löst sich leicht in einer Auflösung von Jodkalium auf, und aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt es, beim langsamen Erkalten derselben, in prächtig rothen, tetragonalen Krystallen. Nach H. Köhler[4]) erhält man am besten aus einer Lösung in concentrirter Salzsäure ausgebildete Krystalle. Die Säure löst im kochenden Zustande

---

[1]) Pharm. Centralbl. f. 1849, 656. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 3, 1015. — [3]) Monit. scientif. [3] 9, 685. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 608.

beträchtliche Mengen des Jodids mit gelbgrüner Farbe ohne Zersetzung und beim Erkalten scheiden sich prächtig rothe, diamantglänzende Krystalle von grünlichem Reflex aus, die aus tetragonalen Prismen mit vorherrschend ausgebildeten Protopyramiden bestehen.

Wird das Quecksilberjodid mässig erhitzt (auf etwa 150°, Köhler, auf 126°, Rodwell und Elder), so verwandelt sich die schön rothe Farbe desselben in Gelb, das bei noch höherem Erhitzen in ein tiefes Orange übergeht. Bei 253 bis 254° (H. Köhler[1]), 238° (Oppenheim[2]) schmilzt es zur blutrothen Flüssigkeit, siedet bei 339 bis 359° nach Carnelley und Williams[3]) und sublimirt zu rhomboidalen Platten (rhombisch, Mitscherlich, monoklin, Frankenheim) von ausgezeichnet schön gelber Farbe. Die Form der rothen und der gelben Krystalle ist daher völlig verschieden; das Jodid ist dimorph, und je nachdem es in der einen oder anderen Form auftritt, ist es roth oder gelb. Das Bemerkenswertheste ist, dass die gelben Krystalle in kürzerer oder längerer Zeit von selbst wieder, und zwar unter Wärmeentwickelung (Weber[4]), prächtig roth werden, indem sie sich in ein Aggregat von rothen Krystallen verwandeln. Beim Zerdrücken, Zerreiben oder Ritzen erfolgt diese Umwandlung sogleich. Am längsten gelb bleibt meistens das gelbe Jodid, welches durch mässiges Erhitzen des rothen pulverigen Jodids erhalten worden ist. Die gelben sublimirten Krystalle werden oft schon beim Erkalten wieder roth, in Folge der Reibung oder Erschütterung, die durch das Zusammenziehen der Krystalle und des Glases veranlasst wird. Das Jodid, welches bei dem Vermischen von Quecksilberchloridlösung und Jodkaliumlösung auftritt, ist im ersten Augenblicke ebenfalls gelb, wird aber sehr schnell unter der Flüssigkeit roth. Die Veränderung der Krystalle lässt sich in diesem Falle unter dem Mikroskope verfolgen. Vermischt man die Lösungen heiss mit einander, so ist der Niederschlag sogleich roth. Die Lösungen des Jodids in Weingeist, Aether, Jodkaliumlösung u. a. sind farblos; scheidet sich das Jodid langsam in Krystallen daraus ab, so werden diese roth, bewirkt man aber die Ausscheidung rasch, z. B. indem man die weingeistige Lösung in Wasser giesst, so ist das Jodid im ersten Augenblicke gelb, wird aber ebenfalls bald roth[5]).

Der Uebergang des rothen Jodids in das gelbe ist auch von einer Aenderung des specifischen Gewichtes begleitet. Bis 126° erfolgt die Ausdehnung beim Erwärmen regelmässig, wenn bei dieser Temperatur die Umwandlung des rothen in das gelbe Jodid beginnt, so tritt eine plötzliche Zunahme des Volums ein, und von da an ist die Ausdehnung wieder regelmässig. Das specifische Gewicht war bei 0° = 6·297, bei 126° für die rothe Modification 6·276, bei derselben Temperatur für die gelbe Modification 6·225, bei 200° 6·179, das des flüssigen Jodids 5·286 (G. F. Rodwell und H. M. Edler[6]). — Die Dampfdichte des Jodids ist nach Mitscherlich 15·6 bis 16·2.

Das durch Fällung bereitete Quecksilberjodid ist officinell (*Hydrargyrum bijodatum rubrum* der *Pharm. Germ.*). Seine Reinheit wird leicht

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 608. — [2]) Daselbst 1869, 571. — [3]) Chem. Soc. J. **33**, 281. — [4]) Pogg. Ann. **100**, 127. — [5]) Vergl. Schiff in Ann. Chem. Pharm. **111**, 371, u. Selmi in Jahresber. f. Chem. 1855, 417. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 284; Chem. News **39**, 56.

an der vollständigen Flüchtigkeit und vollständigen Löslichkeit in Weingeist erkannt.

Aus einer Lösung von Quecksilberjodid in heisser Jodwasserstoffsäure krystallisirt zuerst Jodid aus, später entstehen gelbe, nadelförmige Krystalle von Wasserstoffquecksilberjodid, welche nach Boullay $3HJ, 2HgJ_2$, nach Gmelin HJ, HgJ_2 zusammengesetzt sind. Setzt man zu einer weingeistigen, auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumtrijodid eine kalte Sublimatlösung und dann Wasser, so erhält man einen braunen krystallinischen Niederschlag von Quecksilberperjodid, HgJ_6. In grösseren Krystallen des rhombischen Systems entsteht die Verbindung, wenn man beide Lösungen heiss mischt und langsam erkalten lässt; sie ist dann aber stets mit rothem oder gelbem Jodid verunreinigt. Das Perjodid besitzt im hohen Grade die optischen Eigenschaften des Turmalins (1. Abth., Einleitung S. *270*) und wird von Weingeist sogleich, von Wasser allmälig unter Bildung von rothem Jodid, HgJ_2, zersetzt (S. M. Jörgensen[1]).

Wie das Quecksilberchlorid mit Chloriden eine Reihe ausgezeichneter Doppelchloride bildet, so gibt auch das Quecksilberjodid mit Jodiden Doppeljodide, die Jodohydrargyrate v. Bonsdorff's. Man erhält sie im Allgemeinen durch Auflösen des Quecksilberjodids in der Lösung des Jodids und Verdampfen der Lösung. Sie sind vorzugsweise von Boullay[2]) untersucht.

Kaliumquecksilberjodid. Eine concentrirte Lösung von Jodkalium nimmt bei Siedhitze auf 2 Mol. Jodkalium 3 Mol. Quecksilberjodid auf. Beim Abkühlen krystallisirt zuerst 1 Mol. Quecksilberjodid aus, dann liefert die Flüssigkeit die Verbindung $2KJ, 2HgJ_2 + 3H_2O$ in langen, gelben Prismen. Die Krystalle geben beim Erhitzen zuerst Wasser aus, dann, indem sie zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, Quecksilberjodid. Weingeist und Aether lösen sie. Wasser zersetzt sie unter Ausscheidung der Hälfte des Quecksilberjodids; die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen eine Salzmasse, welche $2KJ, HgJ_2$ ist (vergleiche Jodkalium). Verdünnte Säuren scheiden aus den Krystallen das Quecksilberjodid ab.

Das Bestreben des Jodkaliums, sich mit Quecksilberjodid zu vereinigen, ist so gross, dass beim Kochen einer Auflösung von Jodkalium mit Quecksilberoxyd Kaliumquecksilberjodid entsteht, indem in der Flüssigkeit Kali frei wird[3]). Auf diesem Wege kann man ebenfalls zu dem Doppeljodide gelangen.

Natriumquecksilberjodid. — Die Lösung von Jodnatrium verhält sich gegen Quecksilberjodid wie die Lösung von Jodkalium, sie nimmt 3 Mol. des Jodids auf 2 Mol. NaJ auf. Nachdem die Lösung 1 Mol. des Jodids abgesetzt hat, liefert sie beim Verdampfen eine gelbe, nicht krystallinische Masse, die durch Reiben oder Ritzen roth wird, durch Ausscheidung von Jodid. Auch beim Uebergiessen mit Wasser scheidet sich Jodid aus. Die davon getrennte Flüssigkeit gibt dann zerfliessliche Krystalle, wahrscheinlich $2NaJ, HgJ_2$.

Ammoniumquecksilberjodid. — Die Lösung des Quecksilberjodids in einer heissen Lösung von Jodammonium liefert, nachdem sich

[1]) J. pr. Chem. [2] 2, 357. — [2]) Ann. chim. phys. [2] 34, 345; v. Bonsdorff in Pogg. Ann. 17, 265. — [3]) Vergl. Jehn, Arch. Pharm. [3] 1, 97.

beim Erkalten Jodid daraus abgeschieden hat, das Salz $2(NH_4J,HgJ_2) + 3H_2O$ in gelben Nadeln. Beim Erhitzen desselben entweicht zuerst Wasser, dann schmilzt es, sublimirt zum Theil unverändert, zum Theil wird es zersetzt. Wasser scheidet daraus Jodid ab, die Lösung liefert aber beim Verdampfen dasselbe Salz wieder, so dass Jodammonium in der Lauge zurückbleibt.

Die Jodide von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium verhalten sich im Allgemeinen gegen Quecksilberjodid wie die Jodide der Alkalimetalle. Verbindungen des Jodids mit Jodcadmium und Eisenjodür sind von Berthemot dargestellt, aber nicht näher untersucht worden. Eine Verbindung mit Kupferjodür, $Cu_2J_2, 2HgJ_2$, wird nach Ph. Hess[1]) durch Fällen einer Lösung von gleichen Molecülen Quecksilberjodid und Jodkalium mit Kupfervitriol und Auswaschen des entstandenen zinnoberrothen Niederschlages mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zur Entfernung von freiem Jod erhalten. Es bildet kupferrothe Krystalle, die sich in heisser Salzsäure unzersetzt lösen, bei 70⁰ braun werden und sich über 150⁰ zersetzen. Auch mit Chloriden geht das Quecksilberjodid Verbindungen ein (siehe auch Quecksilberchlorojodid).

Quecksilberoxyjodid (basisches Jodid). Wird Quecksilberjodid mit verdünnter Kalilauge digerirt, so resultirt eine geringe Menge eines gelbbraunen Pulvers, eines Oxyjodids, der Formel $3HgO,HgJ_2$ entsprechend. Es ist sehr schwierig, dasselbe frei von Oxyd zu erhalten. Am sichersten wird die Verbindung durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. Quecksilberoxyd und 1 Mol. Quecksilberjodid dargestellt (Rammelsberg[2]).

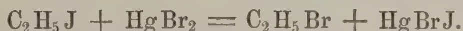
Quecksilberchlorojodid. — Eine heisse Lösung von Quecksilberchlorid löst Quecksilberjodid auf; die Lösung gibt beim Erkalten farblose Krystalle von $2HgCl_2, HgJ_2$ (Liebig[3]). Nach Selmi wird dieselbe Verbindung durch Kochen von Calomel mit überschüssigem Jod und vielem Wasser, bis keine Joddämpfe mehr erscheinen, erhalten. Boullay[4]) will die Verbindung HgClJ als gelbes Pulver aus einer heiss mit Jodid gesättigten Chloridlösung erhalten haben. Nach Köhler[5]) erhält man jedoch auf diese Weise nur unbedeutende Mengen. Dagegen gelingt die Darstellung desselben leicht durch Erhitzen von Quecksilberjodid, Sublimat und etwas Wasser in zugeschmolzenem Rohre auf 140 bis 160⁰, bis kein unverändertes Quecksilberjodid mehr zu erkennen ist. Es bildet dann eine citronengelbe, blätterige Krystallmasse, die nach Verlauf von 12 Stunden vollkommen roth wird. Auch durch Erhitzen von Calomel mit Jod und etwas Wasser bildet sich dieselbe Verbindung. Die rothe Modification krystallisirt tetragonal, die gelbe rhombisch. Das Quecksilberchlorojodid wird bei etwa 125⁰ citronengelb, schmilzt bei 153⁰ zu einer goldgelben Flüssigkeit und erstarrt bei 146⁰. In heissem Wasser löst es sich nur schwer und nicht ohne Zersetzung, leichter in Alkohol. In einem Strome von Salzsäure, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff lässt es sich scheinbar unzersetzt sublimiren. Aus der Lösung in ver-

---

[1]) Dingl. pol. J. 218, 183. — [2]) Pogg. Ann. 48, 182. — [3]) Schweigg. J. 49, 252. — [4]) Pogg. Ann. 48, 175. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1187.

dünnter Salzsäure fällt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, vielleicht von der Zusammensetzung Hg_2SClJ.

Quecksilberbromojodid, $HgBrJ$. — Die Verbindung entsteht nach Oppenheim[1]), wenn man ein Gemenge von Quecksilberbromid und -jodid aus Aether oder Aceton krystallisiren lässt, oder eine Lösung von Quecksilberbromid in Aceton mit Jodid versetzt. Auch bildet es sich bei Einwirkung eines Alkyljodids, z. B. Jodäthyl, auf in Aceton gelöstes Quecksilberbromid:



$$C_2H_5J + HgBr_2 = C_2H_5Br + HgBrJ.$$

Es bildet schwefelgelbe, durchsichtige, rhombische Prismen, schmilzt bei 229°, siedet etwas über 360° und lässt sich unverändert sublimiren und aus Aether umkrystallisiren.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberjodid siehe: Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

Quecksilberfluorür, Hg_2Fl_2. — Das Quecksilberfluorür unterscheidet sich durch seine Löslichkeit wesentlich von dem entsprechenden Chlorür. Es entsteht, nach Finkener[2]), wenn man in wässerige Flusssäure so lange kohlensaures Quecksilberoxydul einträgt, als dies noch lebhaft unter Kohlensäureentwickelung gelöst wird, und wenn man zu einer Lösung von Fluorsilber Quecksilberchlorür im Ueberschusse gibt, wobei Chlorsilber sich bildet und Quecksilberfluorür in Lösung geht. Aus den Lösungen wird es durch Eindampfen erhalten. Es lässt sich, trocken, bis 200° C. erhitzen ohne Zersetzung zu erleiden, in höherer Temperatur sublimirt Quecksilber und das Glas wird stark angegriffen. Von Wasser wird das Fluorür zersetzt, es scheidet sich Quecksilberoxydul aus, das Wasser enthält Flusssäure, in welcher sich etwas Fluorür unzersetzt befindet. Kali scheidet aus der Lösung Quecksilberoxydul ab. Ueber die Einwirkung von Ammoniak siehe später.

Quecksilberfluorid, $HgFl_2$. — Nach Fremy[3]) löst sich Quecksilberoxyd in einem Ueberschusse von wässeriger Flusssäure, und diese Lösung gibt, über Kalk verdunstet, lange, farblose Nadeln von wasserhaltigem Fluorid. Dieselben werden durch Wasser in röthlichgelbes Oxyfluorid und Flusssäure zerlegt, das ebenfalls wasserhaltig ist. — Nach Finkener[4]) wird frisch gefälltes Quecksilberoxyd von wässeriger Flusssäure anfangs unter Erwärmen gelöst; die später eingetragenen Antheile des Oxyds verwandeln sich aber in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver von Oxyfluorid, $HgO, HgFl_2 + H_2O$, und dasselbe Oxyfluorid sind die orangefarbenen Krystalle, welche beim Verdampfen der Lösung von Quecksilberoxyd in Flusssäure erhalten werden. Wasser zersetzt die Verbindung, es bleibt fast reines Oxyd zurück; über 100° C. erhitzt gibt sie Wasser und Flusssäure aus. Oxyfluorid ist daher auch das orangefarbene Pulver, in welches sich, nach Berzelius, Quecksilberoxyd verwandelt, wenn man es mit Flusssäure übergiesst und das Berzelius für Fluorid hielt, und ebenso sind dies Oxyfluorid die dunkelgelben Prismen, welche Ber-

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 571. — [2]) Pogg. Ann. **110**, 142; auch Chem. Centralbl. f. 1860, 574. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1856, 305. — [4]) Pogg. Ann. **110**, 628.

zelius aus der Lösung des orangefarbenen Pulvers in wässeriger Flusssäure beim Verdampfen erhielt. Wird das Oxyfluorid wiederholt mit concentrirter (50procentiger) Flusssäure übergossen, so verwandelt es sich fast plötzlich in eine weisse, krystallinische Masse von wasserhaltigem Fluorid, $HgFl_2, 2H_2O$, das schon bei 30° C. Wasser und Flusssäure ausgibt, mit Zurücklassung von Oxyfluorid, Finkener[1]). Von der Wirkung des Ammoniaks auf das Fluorid wird später die Rede sein.

Berzelius hat ein Ammonium-Quecksilberfluorid als weisses, pulveriges, unlösliches Salz erhalten.

Chlorsaures Quecksilberoxydul, Mercurochlorat, $Hg_2(ClO_3)_2$. — Frisch gefälltes Quecksilberoxydul löst sich leicht in wässeriger Chlorsäure; die Lösung, über Schwefelsäure eingedampft, liefert bis zum letzten Tropfen grosse, prismatische Krystalle des rhombischen Systems, die an der Luft Durchsichtigkeit und Glanz schnell verlieren, ohne dass sie doch Wasser enthalten. Wasser und Alkohol lösen die durchsichtigen Krystalle leicht auf, die veränderten mit Hinterlassung eines weissen Rückstandes. Bis 250° C. langsam erhitzt, gibt das Salz Sauerstoff ab und verwandelt sich in ein Gemenge von Oxyd und Chlorid. Die unvollständige Löslichkeit des trübe gewordenen Salzes beruht auf der Entstehung einer unlöslichen Modification, die schon von Vauquelin beobachtet ist. Man erhält sie durch Verdampfen der Lösung zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser. Mit brennbaren Körpern detonirt das chlorsaure Quecksilberoxydul äusserst heftig (Wächter[2]).

Chlorsaures Quecksilberoxyd, Mecurichlorat. — Die Lösung des Oxyds in der wässerigen Säure liefert, nach Wächter (a. a. O.), beim Verdampfen im Wasserbade kleine, tafelförmige Krystalle, der Formel $Hg(ClO_3)_2, HgO + H_2O$ entsprechend, also ein basisches Salz. Beim Erhitzen verhält sich dasselbe wie das Oxydulsalz. Durch Wasser wird es in ein lösliches saures und unlösliches basischeres zersetzt. Mit Kochsalz und Wasser zusammengerieben, scheidet sich rothes Oxychlorid aus.

Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, Mercuro- und Mercuriperchlorat. — Die Lösung des Quecksilberoxyduls in wässeriger Ueberchlorsäure gibt beim Verdampfen kleine, luftbeständige, nadelförmige Krystalle des Oxydulsalzes von der Zusammensetzung $Hg_2(ClO_4)_2 + 6HgO$. — Das Oxydsalz, auf gleiche Weise zu erhalten, schiesst schwierig in wasserhellen Säulen und Tafeln an, welche zerfliesslich sind (Serullas[3]).

Bromsaures Quecksilberoxydul, Mercurobromat, $Hg_2(BrO_3)_2$. — Das Salz schiesst aus der Auflösung von Quecksilberoxydul in überschüssiger Bromsäure beim Verdampfen in weissen Blättchen an. Es ist nur mit Hülfe von Säuren in Wasser löslich, so dass es beim Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und bromsaurem Kalium niederfällt. Beim Behandeln mit Wasser gibt es ein gelbes, basisches Salz, $2Hg_2O, Br_2O_5$, (Rammelsberg[4]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 72, 79. — [2]) Das. 56, 245. — [3]) Ann. chim. phys. [2] 46, 301. — [4]) Pogg. Ann. 55, 79.

Bromsaures Quecksilberoxyd, Mercuribromat, $Hg(BrO_3)_2 + 2H_2O$. — Frisch gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Uebergiessen mit wässeriger Bromsäure in dies Salz und es geht nur wenig davon in die saure Flüssigkeit. Es ist ein weisses Pulver, das über 600 Thle. kaltes Wasser und 60 Thle. siedendes Wasser bedarf, um gelöst zu werden. Salzsäure löst es, unter Zersetzung, leicht auf (Rammelsberg, a. a. O).

Lässt man die Bromsäure auf überschüssiges Quecksilberoxyd einwirken, so löst sich viel von diesem auf, und es krystallisirt aus der abgegossenen Lauge ein basisches Salz, $Hg(BrO_3)_2, HgO + H_2O$. Dasselbe wird auch durch Digestion von Quecksilberoxyd mit Bromwasser, Abdampfen und Ausziehen des gleichzeitig gebildeten Bromids durch Weingeist (Löwig), sowie durch langsames Erkalten eines heissen Gemisches von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit bromsaurem Kalium erhalten. Es bildet rhombische Krystalle von tafelförmigem Habitus, die das specifische Gewicht 5·815 haben und von kaltem Wasser langsam, von heissem rasch zersetzt werden (Topsoë[1]).

Jodsaures Quecksilberoxydul, Mercurojodat, $Hg_2(JO_3)_2$. — Das Salz ist in neutralen Flüssigkeiten so wenig löslich, dass es durch Wechselzersetzung dargestellt werden kann, und bildet sich auch durch Einwirkung von concentrirter wässeriger Jodsäure auf metallisches Quecksilber neben Jodid (Ditte[2]). Es gibt beim Erhitzen Jodquecksilber, Quecksilber und Sauerstoff. Verdünnte Salzsäure löst es unter Entwickelung von Chlor (Vauquelin, Rammelsberg[3]).

Jodsaures Quecksilberoxyd, Mercurijodat, $Hg(JO_3)_2$, entsteht bei Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit wässeriger Jodsäure. Es ist weiss, pulverig und so löslich in neutralen Flüssigkeiten, dass es nicht durch Fällung erhalten werden kann (Rammelsberg).

Ueberjodsaures Quecksilberoxydul, Mercuroperchlorat, entsteht als gelber Niederschlag durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Mononatriumperjodat (oder von Tetranatriumperjodat, $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$, in verdünnter Salpetersäure) und hat nach Lautsch[4]) die Zusammensetzung $5Hg_2O, J_2O_7$, nach Rammelsberg $4Hg_2O, J_2O_7$.

Ueberjodsaures Quecksilberoxyd, Mercuriperchlorat, wird als rother Niederschlag entsprechend dem Oxydulsalz erhalten oder durch Digeriren von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit wässeriger Ueberjodsäure, als schweres, tief orangerothes, unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $5HgO, J_2O_7$. Es ist in Salzsäure und in Ammoniak leicht löslich.

Schwefligsaures Quecksilberoxydul und schwefligsaures Quecksilberoxyd, Mercuro- und Mercurisulfit. — Wenn man gefälltes Quecksilberoxyd in Wasser suspendirt und schweflige Säure durch die Flüssigkeit leitet, so geht es in ein weisses, pulveriges Salz über, in welchem Rammelsberg[5]) Quecksilberoxydul und schweflige Säure nachgewiesen

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **66**, [2] 2. — [2]) Ann. chim. phys. [4] **21**, 28. — [3]) Pogg. Ann. **44**, 570. — [4]) J. pr. Chem. **100**, 86. — [5]) Pogg. Ann. **67**, 405.

hat. — Nach Péan de St. Gilles[1]) enthält die durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd entstehende und nach der Umwandlung des Oxyds in das weisse Salz sogleich abfiltrirte Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul, lässt aber nach wenigen Augenblicken ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und schwefligsaurem Quecksilberoxyd als weissen Niederschlag fallen. — Quecksilberoxydsalze werden durch concentrirte Lösungen von schwefligsauren Alkalien, namentlich der leicht löslichen, wie schwefligsaures Natrium und Ammonium, reducirt, unter Bildung von basischen Oxydulsalzen, dann von metallischem Quecksilber und, aber selten, von Schwefelquecksilber; die Flüssigkeit enthält dann freie schweflige Säure. Durch verdünnte Lösungen der schwefligsauren Alkalien werden die Quecksilberoxydsalze, wenn sie neutral oder basisch sind, und wenn sie im festen Zustande oder in concentrirter Lösung angewandt werden, in der Kälte nicht, oder nur sehr langsam reducirt; beim Kochen wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure, Metall abgeschieden. Die den Oxydsalzen entsprechenden Haloidsalze werden durch die schwefligsauren Alkalien in der Kälte nicht reducirt, es entstehen Doppelsalze von grosser Beständigkeit und auch beim Kochen erfolgt die Reduction nur unter gewissen Umständen und geht nur bis zur Bildung einer dem Oxydul entsprechenden Haloidverbindung (S. 1074 und unten: Bestimmung des Quecksilbers).

Man erhält schwefligsaures Quecksilberoxyd durch Zugeben einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Alkali zu einer concentrirten, syrupdicken, von überschüssiger Säure freien Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Die Zusammensetzung des entstehenden schweren, käsigen, weissen Niederschlages schwankt zwischen HgO, SO_2 resp. $HgSO_3$ und $2HgO, SO_2$, je nachdem das angewandte Salpetersäuresalz mehr $Hg(NO_3)_2$ oder $Hg(NO_3)_2, HgO$ enthielt. Es ist schwierig, eines dieser Salze rein zu erhalten; besonders leicht zersetzbar ist das Salz $HgSO_3$, es wird beim Kochen mit Wasser zu einem Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Quecksilber. Das Salz $2HgO, SO_2$ konnte von Péan de St. Gilles fast rein erhalten werden; es verwandelt sich, wenn es trocken gelinde erwärmt wird, oder beim Kochen mit Wasser, in das mit ihm metamere schwefelsaure Quecksilberoxydul ($2HgO, SO_2 = Hg_2O, SO_3$). Ein sehr interessantes Beispiel von Umsetzung.

Mit den den Oxydsalzen entsprechenden Haloidsalzen des Quecksilbers bilden die schwefligsauren Alkalien, wie schon gesagt, Doppelsalze und zwar, je nach der Natur des Alkalis des Schwefligsäuresalzes und des Salzbilders im Quecksilbersalze, entweder Verbindungen zweier Schwefligsäuresalze unter gleichzeitiger Bildung eines Haloiddoppelsalzes, oder Verbindungen von schwefligsaurem Alkali mit dem angewandten Quecksilberhaloidsalze. Die ersteren Verbindungen entstehen auch bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine Lösung von schwefligsaurem Alkali, indem die Hälfte des Alkalis frei wird. Quecksilberchlorür gibt bei Einwirkung schwefligsaurer Alkalien ein Doppelsalz, welches Quecksilberoxyd und Alkali enthält, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Die folgenden Doppelsalze sind von Péan de St. Gilles dargestellt worden.

---

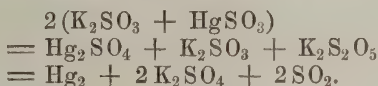
[1]) Compt. rend. **34**, 905; auch Ann. Chem. Pharm. **84**, 264, u. J. pr. Chem. **57**, 109.

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kalium. — Aus den gemischten, gesättigten Lösungen von schwefligsaurem Alkali und Quecksilberchlorid scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, weissen, bündelförmig gruppirten Nadeln ab, der Formel $K_2SO_3, HgSO_3 + H_2O$ entsprechend. Es ist wenig löslich in Wasser, die Lösung reagirt neutral.

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Natrium. — Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu überschüssigem schwefligsaurem Natrium und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man kleine, rhomboëdrische Tafeln, deren Lösung durch Jodkalium nicht gefällt wird. Sie entsprechen der Formel $Na_2SO_3, HgSO_3 + H_2O$. — Wendet man heiss gesättigte Lösungen von schwefligsaurem Natrium und Quecksilberchlorid und die letztere Lösung überschüssig an, so zeigt sich eine beginnende Reduction, und die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung einer kleinen Menge von Quecksilberchlorür. Nach dem Filtriren der heissen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine compacte, aus undeutlichen Nadeln bestehende Masse aus, welche löslicher ist als das vorige Salz; sie entspricht der Formel $Na_2SO_3, 2HgSO_3 + H_2O$. Die Lösung dieses Salzes ist alkalisch; Jodkalium fällt aus derselben die Hälfte des Quecksilbergehaltes als Jodid, Aetzkali beim Erhitzen den vierten Theil des Quecksilbers als Oxyd.

Hirzel erhielt schwefligsaures Quecksilberoxyd-Ammonium in grossen, weichen, tafelförmigen Krystallen von der Formel $(NH_4)_2SO_3, HgSO_3$ beim Verdampfen einer siedend (?) mit Quecksilberoxyd gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium.

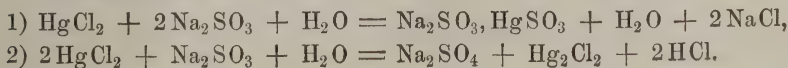
Die Doppelsalze aus schwefligsaurem Quecksilberoxyd und schwefligsauren Alkalien werden in Lösung beim Sieden plötzlich zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung eines grauweissen Niederschlages, der sich rasch schwärzt und Quecksilber in Tröpfchen zurücklässt. Der weisse Niederschlag ist schwefelsaures Quecksilberoxydul, das durch die noch übrige schweflige Säure zu Metall reducirt wird, z. B.:



$$\begin{aligned} & 2(K_2SO_3 + HgSO_3) \\ = & Hg_2SO_4 + K_2SO_3 + K_2S_2O_5 \\ = & Hg_2 + 2K_2SO_4 + 2SO_2. \end{aligned}$$

Bei Gegenwart eines löslichen Chlormetalls, welches durch schweflige Säure und Schwefligsäuresalze nicht reducirt werden kann, zersetzen sich die Doppelsalze nicht beim Kochen und die Flüssigkeit lässt sich auf die Hälfte einkochen, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Das Chlormetall geht dabei nicht in chemische Verbindung, denn nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren die Schwefligsäuredoppelsalze wieder aus.

Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid treten unter gewissen Umständen andere Erscheinungen ein. Mischt man 2 Mol. schwefligsaures Natrium und 1 Mol. Quecksilberchlorid, so verändert sich die Flüssigkeit beim Kochen nicht, mischt man aber die beiden Salze im umgekehrten Verhältnisse, oder setzt man Quecksilberchlorid zu der vorigen Flüssigkeit, so bilden sich beim Erwärmen sogleich perlmutterglänzende Blättchen von Quecksilberchlorür:



1) $HgCl_2 + 2Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_3, HgSO_3 + H_2O + 2NaCl$,

2) $2HgCl_2 + Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + Hg_2Cl_2 + 2HCl$.

Saures schwefligsaures Quecksilberoxyd bildet sich nach Wicke[1]), wenn man festes Quecksilberchlorid mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium übergiesst. Es ist, über Schwefelsäure getrocknet, nach der Formel $HgH_2(SO_3)_2$ zusammengesetzt und stellt ein weisses, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver dar, das sich ziemlich leicht in Wasser löst und beim Erwärmen, sowohl in Lösung als in trocknem Zustande, unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt wird.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul, Mercurosulfat, Hg_2SO_3. — Zur Darstellung dieses Salzes werden gleiche Gewichtsmengen metallisches Quecksilber und concentrirte Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, bis das Quecksilber vollständig verschwunden und eine weisse Salzmasse entstanden ist, worauf man das Gefäss sofort vom Feuer entfernt. Eine zu hohe Temperatur muss sorgfältig vermieden werden, weil diese die Bildung von Oxydsalz veranlasst. Am besten wird sich die Entstehung des Oxydsalzes verhüten lassen, wenn man Quecksilber überschüssig lässt, das heisst, wenn man das Erhitzen unterbricht, ehe noch das Quecksilber völlig in Salz verwandelt ist. Man spült die Salzmasse, zur Entfernung der freien Säure, mit etwas Wasser ab.

Da das schwefelsaure Quecksilberoxydul schwer löslich ist in Wasser, so fällt es nieder, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul Schwefelsäure oder ein Schwefelsäuresalz gibt. Es tritt so in kleinen, nach Städeler monoklinen Prismen auf. Man erhält es auch, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natrium zusammenreibt und die Masse mit kaltem Wasser auslaugt (H. Rose, Städeler[2]).

Das schwefelsaure Quecksilberoxydul erfordert 500 Thle. kaltes, 300 Thle. heisses Wasser, um gelöst zu werden. Verdünnte Salpetersäure löst es reichlich, Schwefelsäure scheidet es aus der Lösung ab. Aber auch Schwefelsäure von einer gewissen Concentration löst es, besonders in der Wärme, und aus dieser Lösung kann es in Krystallen erhalten werden. Beim Erhitzen schmilzt ez zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. In stärkerer Hitze sublimirt es fast vollständig unzersetzt, nur ein kleiner Theil zerfällt in Quecksilber und Oxydsalz. Am Lichte wird es grau.

Schwefelsaures Quecksilberoxyduloxyd, $Hg_2O, 2HgO, SO_3$, wird durch gelindes Erwärmen des entsprechenden salpetersauren Salzes mit schwefelsaurem Natrium erhalten und ist in kaltem Wasser unlöslich (Brooks[3]).

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, Mercurisulfat. — Neutrales: $HgSO_4$. Man behandelt zur Darstellung dieses Salzes 5 Thle. metallisches Quecksilber mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei Siedhitze, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe der Salzmasse in verdünnter Salzsäure nicht mehr einen Niederschlag von Qecksilberchlorür hervorbringt, als Beweis, dass keine Spur Oxydulsalz mehr vorhanden ist. Im

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 176. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 87, 129. — [3]) Pogg. Ann. 66, 63.

Kleinen benutzt man zu dem Processe eine Porcellanschale; für die Darstellung im Grossen, behufs der Bereitung von Sublimat (siehe diesen), wendet man gusseiserne Gefässe an, welche man zuletzt, zur Verflüchtigung der etwa vorhandenen freien Säure, stark erhitzt. In jenem Falle erhält man eine weisse, in diesem eine grauweisse Salzmasse von neutralem Salze. Das Salz lässt sich natürlich auch direct aus Quecksilberoxyd und Säure bereiten.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd kann eine hohe Temperatur ertragen, ohne Zersetzung zu erleiden; es färbt sich beim Erhitzen gelb, dann braun, wird aber beim Erkalten wieder weiss. In Rothglühhitze gibt es Quecksilber, Sauerstoff und schweflige Säure, neben einer geringen Menge von sublimirtem Oxydulsalz (Mohr[1]).

Das Salz kann nicht in Lösung bestehen, es wird durch Wasser in ein citronengelbes basisches Salz, $3HgO, SO_3$ (Salz der Perhydroxylschwefelsäure, $S(OH)_6$) und freie Schwefelsäure zerlegt, welche etwas Salz aufgelöst zurückhält. Dies basische Salz ist unter dem Namen Mineralturpeth oder Mineralturbith (*Turpethum minerale*) bekannt. Zur Darstellung desselben behandelt man das neutrale Salz mit Wasser, zuletzt mit heissem, oder fällt eine verdünnte heisse Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natrium. Es löst sich äusserst wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem; nach Cameron[2]) braucht 1 Thl. des frisch gefällten Salzes 32 258, des bei 100^0 getrockneten 43 478 Thle. Wasser von 16^0 zur Lösung.

Wenn man das neutrale pulverige Salz mit soviel Wasser übergiesst, dass es eben damit bedeckt ist, wodurch es, wie angegeben, gelb wird, so bilden sich allmälig in dem gelben Pulver deutliche Krystalle von wasserhaltigem neutralem Salze, $HgSO_4 + H_2O$, welche entweder farblos oder von eingeschlossenem basischem Salze gelb sind (Eisfeldt[3]). Ein saures schwefelsaures Quecksilberoxyd existirt nicht, die Lösung des neutralen Salzes in Schwefelsäure gibt wieder neutrales Salz. Nach Braham[4]) bildet sich jedoch bei jahrelanger Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, welche mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, das saure Sulfat, $H_2Hg(SO_4)_2$, als ein in rhombischen Prismen krystallisirendes, sehr hygroskopisches Salz.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Kalium. — Wird 1 Mol. trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd in der Wärme in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 1 Mol. schwefelsaurem Kalium bis zur Auflösung digerirt und ihr dann so viel siedendes Wasser zugegeben, dass eben eine bleibende Trübung eintritt, so krystallisirt beim langsamen Erkalten das Doppelsalz $K_2SO_4, 3HgSO_4 + 2H_2O$ in grossen, farblosen Krystallen aus (Hirzel[5]). Ein Ammonium-Doppelsalz ist auf gleiche Weise zu erhalten, in Krystallen, welche sich am Lichte schwärzen.

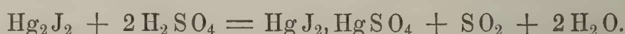
Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Salzsäure. — Nach Berzelius wird schwefelsaures Quecksilberoxyd durch Halogenwasserstoffsäuren leicht zersetzt, indem freie Schwefelsäure und das Halogensalz des Quecksilbers entstehen. Selbst Blausäure bildet nach Berzelius mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **31**, 180. — [2]) Analyst. 1880, 144. — [3]) Pharm. Centralbl. 1853, 812. — [4]) Chem. News **42**, 163. — [5]) Jahresber. f. Chem. 1850, 332.

Quecksilbersulfat Cyanquecksilber und Schwefelsäure. Nach einer neueren Untersuchung von Ditte[1]) bleibt jedoch die Schwefelsäure mit dem Halogensalze vereinigt. So erhielt er durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Quecksilbersulfat unter Wärmeentwickelung die Verbindung $HgSO_4, 2HCl$ oder $HgCl_2, H_2SO_4$ in weissen, ohne Zersetzung schmelzbaren und flüchtigen Nadeln, die in Wasser ohne Ausscheidung eines basischen Salzes löslich waren. Die gleiche Verbindung entstand durch Eindampfen einer Lösung von Quecksilbersulfat in concentrirter Salzsäure oder beim Erhitzen von Quecksilberchlorid mit concentrirter Schwefelsäure im richtigen Verhältnisse. Auch eine entsprechende Bromverbindung wurde in glänzenden Blättchen unter Anwendung von Bromwasserstoff erhalten, jedoch gelang die Darstellung der Jodverbindung nicht.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid, Quecksilberjodosulfat. — Quecksilberjodür löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure, und es bilden sich weisse, glänzende Krystalle, der Formel $HgJ_2, HgSO_4$ entsprechend:



$$Hg_2J_2 + 2H_2SO_4 = HgJ_2, HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Auch aus dem Quecksilberjodid können sie auf gleiche Weise, unter Freiwerden von Jod, erhalten werden. Wasser zersetzt sie, Alkohol und Aether nicht. Beim Erhitzen geben sie Jodid mit Zurücklassung von Sulfat [Souville[2]), Riegel]. Die Constitution dieser Verbindung ist wahrscheinlich $SO_2\begin{matrix}OHgJ\\OHgJ\end{matrix}$.

Unterschwefelsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2S_2O_6$. — Das Salz wird durch Auflösen des frisch gefällten Oxyduls in wässeriger Unterschwefelsäure und Abdampfen in farblosen, undeutlichen Krystallen erhalten, die sich in kaltem Wasser schwierig lösen, durch heisses Wasser Zersetzung erleiden. Erhitzt geben sie Quecksilber und Schwefelsäure und es bleibt Sulfat (Rammelsberg[3]).

Digerirt man Quecksilberoxyd mit wässeriger Unterschwefelsäure, so entsteht zuerst schwefelsaures Oxydulsalz; bei Ueberschuss des Oxyds scheint sich indess auch ein basisches unterschwefelsaures Quecksilberoxyd bilden zu können (Rammelsberg).

Unterschwefligsaures Quecksilberoxydul und unterschwefligsaures Quecksilberoxyd. — Weder das eine noch das andere Salz ist im isolirten Zustande zu erhalten. In der Lösung der Quecksilberoxydulsalze erzeugen Unterschwefligsäuresalze sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, in den Lösungen der Oxydsalze einen weissen oder gelben Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem Quecksilbersalze (H. Rose). Beide Salze sind aber in Verbindung mit anderen Unterschwefligsäuresalzen bekannt.

Digerirt man eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium mit Quecksilberoxyd, so löst sich dieses beim Erwärmen, und beim Erkalten krystallisirt ein Doppelsalz, unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kalium, $5K_2S_2O_3, 3HgS_2O_3$, in schwerlöslichen, farblosen Prismen

---

[1]) Compt. rend. 87, 794. — [2]) J. Pharm. 26, 474. — [3]) Pogg. Ann. 59, 472.

aus. Säuren scheiden daraus Schwefel und Schwefelquecksilber ab; Jodkalium fällt aus der Lösung kein Quecksilberjodid. — Das Ammonium-Doppelsalz ist äusserst leicht zersetzbar und entspricht der Formel $4(NH_4)_2S_2O_3, HgS_2O_3 + 2H_2O$. Es wird aus der Lösung durch Weingeist in farblosen Prismen ausgeschieden. — Das Natriumsalz krystallisirt nicht. — Wird die Lösung des Kalium-Doppelsalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer vermischt, so setzt sich allmälig ein braunrother Niederschlag ab, eine Verbindung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul mit unterschwefligsaurem Quecksilberoxydul, $5Cu_2S_2O_3, 3Hg_2S_2O_3$. Wasser zersetzt die Verbindung, es geht Schwefelsäure in die Flüssigkeit; Salpetersäure oxydirt sie [Kirchhoff[1]), Rammelsberg[2])].

Selenigsaures Quecksilberoxydul, Mercuroselenit. — Das neutrale Salz, Hg_2SeO_3, fällt beim Vermischen der Lösungen von selenigsaurem Natrium und salpetersaurem Quecksilberoxydul als weisses Pulver nieder. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die sich siedend völlig verflüchtigt und in Gestalt von braunen, beim Erkalten durchsichtigen, gelben Tropfen sublimirt. Es ist in heisser Salpetersäure löslich. — Durch Schmelzen des neutralen Salzes bei 180° C. und Erhitzen über den Schmelzpunkt soll eine dunkelziegelrothe, undurchsichtige, krystallinische Masse von saurem Salze entstehen, welche der Formel $3Hg_2O, 4SeO_2$ entspricht und ein specifisches Gewicht von 7·350 bei 13·5° besitzt (Köhler[3]).

Selenigsaures Quecksilberoxyd, Mercuriselenit. — Durch Kochen von gefälltem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von seleniger Säure erhielt Köhler ein unlösliches, blassgelbes Salz, $7HgO, 4SeO_2$. Nach Berzelius lässt sich durch Einwirkung von wässeriger seleniger Säure (wahrscheinlich concentrirte Lösung) auf Quecksilberoxyd auch das neutrale und ein saures Salz darstellen. Letzteres bildet grosse, der Länge nach gereifte Säulen, welche viel Wasser enthalten und in Wasser leicht löslich sind.

Selensaures Quecksilberoxydul, Mercuroseleniat. — Beim Vermischen der Lösungen von selensaurem Natrium und salpetersaurem Quecksilberoxydul scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, wahrscheinlich neutrales Salz, das beim Auswaschen gelb wird und dann der Formel $6Hg_2O, 5SeO_3$ entspricht (Köhler). Nach Cameron und Davy[4]) ist das durch Fällen von salpetersaurem Quecksilber auf angegebene Weise oder durch freie Selensäure erhaltene neutrale Salz, Hg_2SeO_4, ein grauweisses, sehr lichtempfindliches Pulver, das in Wasser sehr wenig, in Salzsäure unlöslich ist.

Selensaures Quecksilberoxyd, Mercuriseleniat. — Gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Kochen mit einer Lösung von Selensäure in lebhaft rothes, beim Trocknen sich bräunendes basisches Salz, $2(3HgO, SeO_3) + H_2O$. — Die von dem vorigen Salze abgegossene Flüssigkeit gibt beim Eindampfen in gelinder Wärme neutrales Salz,

---

[1]) Scheerer, Allgem. nord. Ann. f. d. Chem. 2, 30. — [2]) Pogg. Ann. 66, 315. — [3]) Pogg. Ann. 89, 146. — [4]) Chem. News 44, 63.

$HgSeO_4 + H_2O$, in kleinen, concentrisch faserigen Warzen (Köhler). Nach Cameron und Davy ist das basische Salz wasserfrei.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Mercuronitrat. — Die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure sind vorzüglich von Mitscherlich[1]), Lefort[2]), Marignac[3]) und Gerhardt[4]) untersucht worden.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Quecksilber auf Salpetersäure entsteht im Allgemeinen zuerst stets neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul, aber bei fortgesetzter Einwirkung bilden sich basische Salze, und solche entstehen auch bei Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser.

Lässt man mässig starke Salpetersäure (1·2 specifisches Gewicht) mit überschüssigem Quecksilber in der Kälte stehen, so scheidet sich allmälig das neutrale Salz in Krystallen aus, welche der Formel $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ entsprechen (Mitscherlich, Marignac, Gerhardt; Lefort hatte den Wassergehalt unrichtig angegeben). Es ist, nach Mohr, zweckmässig, sobald die Menge der Krystalle sich nicht vermehrt, das Ganze bis eben zum Wiederauflösen der Krystalle zu erwärmen, dann in eine Porcellanschale zu filtriren und kystallisiren zu lassen. Dadurch wird jede Einmengung von basischem Salze unmöglich, weil sich dies, wenn es entstanden sein sollte, beim Auflösen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz verwandelt. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Erwärmen mit Quecksilber noch mehr des Salzes erhalten, indess kann hier nun leichter basisches Salz resultiren.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind nach Gerhardt rhombische Tafeln, welche sich von einem schiefen Prisma mit rhombischer Basis ableiten lassen, nach den genauen Messungen Marignac's monoklin. Sie sind farblos und verwittern etwas an der Luft. Von wenig Wasser werden sie unverändert gelöst, von einer grösseren Menge Wasser aber unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt (siehe unten). Eine verdünnte Lösung kann daher nur unter Zusatz von Salpetersäure dargestellt werden.

Wird Quecksilber in der Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöst, so scheidet sich beim Erkalten oder Abdampfen der Lösung ebenfalls das neutrale Salz aus, und sollten dünne prismatische Krystalle von basischem Salze entstehen, so verwandeln sich diese in der Mutterlauge in Tafeln des neutralen Salzes (Gerhardt). Es versteht sich von selbst, dass die basischen Salze, wenn sie in Salpetersäure gelöst werden, gleichfalls neutrales Salz bilden.

In den Apotheken wird das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul zur Bereitung anderer Präparate dargestellt, namentlich zur Bereitung des *Mercurius solubilis Hahnemanni*. Es führt gewöhnlich den Namen *Mercurius nitrosus frigide paratus*. Eine sehr verdünnte, unter Zusatz der nöthigen Menge Salpetersäure bereitete Lösung ist als *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati* officinell. Zur Darstellung desselben lässt die *Pharmacopoea Germanica* 100 Thle. des Salzes mit 15 Thln. reiner Salpetersäure sehr fein zerreiben und allmälig ohne zu erwärmen in 885 Thln Wasser lösen.

---

[1]) Pogg. Ann. 9, 387. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 56, 247. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 27, 332; Ann. Chem. Pharm. 72; sehr ausführlich auch das Krystallographische. — [4]) Ebend. 72, 74.

Die Lösung enthält also in 100 Thln. 10 Thle. salpetersaures Quecksilberoxydul.

Wenn man Quecksilber mit nicht starker Salpetersäure übergossen längere Zeit stehen lässt, und besonders, wenn man die Mutterlauge von der Darstellung des neutralen Salzes wiederholt mit Quecksilber erwärmt, so bilden sich lange, dünne, prismatische Krystalle eines basischen Salzes, indess entsteht häufig sogleich das folgende Salz. Diese dünnen, prismatischen Krystalle werden auch, anstatt des neutralen Salzes, oder mit diesem, häufig erhalten, wenn man Quecksilber in verdünnter Salpetersäure in der Wärme löst (siehe oben).

Die Krystalle sind farblos, glänzend und verwittern weder an der Luft noch über Schwefelsäure. Sie entsprechen, nach Gerhardt, der Formel $3\,Hg_2O,\ 2\,N_2O_5 + H_2O$ oder $Hg_2(NO_3)_2 + 2\,Hg_2{}^{NO_3}_{OH}$. Marignac gibt ihnen die Formel $4\,Hg_2O, 3\,N_2O_5 + H_2O$ oder $Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2{}^{NO_3}_{OH}$. Ob das Salz identisch ist mit dem, welches Mitscherlich zweidrittelsaures Salz nennt und von welchem er sagt, dass es dimorph sei, oder ob Mitscherlich's Salz das folgende Salz ist, bleibt zweifelhaft.

Wird das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in wenig Wasser vertheilt und damit zum Sieden erhitzt, so schiessen beim Erkalten der filtrirten Lösung grosse, glänzende Prismen eines anderen basischen Salzes an (Gerhardt). Dasselbe Salz entsteht, nach Marignac, wenn man die Lösung oder die Mutterlauge von einem der vorhergehenden Salze mehrere Stunden hindurch, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, mit überschüssigem Quecksilber sieden und die Lösung erkalten lässt. Bleiben Krystalle der vorhergehenden Salze bei gewöhnlicher Temperatur in ihrer Mutterlauge, so verändern sie allmälig die Form und verwandeln sich in grosse, harte und glänzende Krystalle unseres Salzes.

Die Krystalle dieses Salzes sind farblos und unveränderlich an der Luft. Gerhardt gibt denselben die Formel $2\,Hg_2O, N_2O_5 + H_2O$ oder $Hg_2{}^{NO_3}_{OH}$, nach welcher sie halbsaures Salz sind. Marignac fand sie nach der Formel $5\,Hg_2O, 3\,N_2O_5 + 2\,H_2O$ oder $Hg_2(NO_3)_2 + 4\,Hg_2{}^{NO_3}_{OH}$ zusammengesetzt (dreifünftelsaures, fünfdrittelbasisches Salz). Wahrscheinlich dasselbe Salz ist es, welchem Lefort die Formel $2\,Hg_2O, N_2O_5 + 2\,H_2O$ gibt, und welches er durch anhaltende Digestion von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure bei 40 bis 80° C. und ferner dadurch erhielt, dass er das Product der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit siedendem Wasser behandelte, wobei es aus der Lösung in grossen Prismen anschoss. Aus einer mit zweifach kohlensaurem Kalium, bis zur Entstehung eines Niederschlages, neutralisirten Lösung erhielt er es ebenfalls.

Es ist oben gesagt worden, dass sich das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in wenig Wasser vollständig löse (besonders in gelinder Wärme). Setzt man der Lösung noch etwas Wasser zu, so scheidet sich allmälig ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, giesst man aber sogleich eine grössere Menge von Wasser hinzu, so bildet sich ein leichter,

rein schwefelgelber Niederschlag. Gerhardt sowohl als Marignac bestätigen für dies gelbe Salz die schon von Kane gefundene Zusammensetzung $2Hg_2O, N_2O_5 + H_2O$ oder $Hg_2{}^{NO_3}_{OH}$ oder auch $NO{}^{OH}_{O}{>}Hg_2$ [1] (halbsaures Salz), und Gerhardt betrachtet es daher als das vorhergehende Salz im amorphen Zustande.

Bezüglich der Constitution der angegebenen basischen Salze sei noch bemerkt, dass sich diese Salze sämmtlich als solche condensirter Salpetersäuren auffassen lassen, ganz ähnlich wie dies bei den basischen Wismuthnitraten (2. Abth., S. 629) der Fall ist. Die Salze $4Hg_2O, 3N_2O_5 + H_2O$ und $5Hg_2O, 3N_2O_5 + H_2O$ sind dann solche der condensirten Säure $N_3O_{10}H_5$ (2. Abth., S. 629), nämlich $N_3O_{10}(Hg_2)_2H$ und $2N_3O_{10}(Hg_2)_5 + H_2O$.

Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammonium. — Rammelsberg [2]) erhielt aus gemischten Lösungen von salpetersaurem Ammonium und salpetersaurem Quecksilberoxydul zweigliedrige Krystalle des Doppelsalzes, der Formel $4NH_4NO_3, Hg_2(NO_3)_2 + 5H_2O$ entsprechend.

Städeler [3]) hat verschiedene Doppelsalze des basischen salpetersauren Quecksilberoxyduls dargestellt. Vermischt man mässig concentrirte Lösungen von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Baryum, so scheidet sich ein Doppelsalz, $2Ba(NO_3)_2, 2Hg_2O, N_2O_5$, als weisser, schwerer Niederschlag aus, welcher aus mikroskopischen Octaëdern besteht. Es löst sich in der sauren Flüssigkeit, aus welcher es sich abgeschieden hat, sowie in verdünnter Salpetersäure beim Kochen auf und krystallisirt aus der Lösung; aber durch Wasser wird es schon in der Kälte zerlegt in salpetersaures Baryum und gelbes basisches Quecksilbersalz.

Mit salpetersaurem Blei lässt sich ein ganz ähnliches Doppelsalz darstellen.

Das entsprechende Strontiumsalz, $2Sr(NO_3)_2 + 2Hg_2O, N_2O_5$, ist leichter löslich, kann deshalb nur aus sehr concentrirten Flüssigkeiten erhalten werden. Es ist höchst empfindlich gegen Licht; es wird im zerstreuten Tageslichte augenblicklich fleischfarben und allmälig braun. Auch die anderen Salze färben sich am Lichte allmälig gelb und bräunlich grün.

Salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd, Mercuro-Mercurinitrat. — Salpetersaures Quecksilberoxydul färbt sich beim längeren Aufbewahren, in Folge der Aufnahme von Sauerstoff, gelb, indem ein basisches Oxydoxydulsalz entsteht. Man erhält dieses Salz rein und von stets gleicher Zusammensetzung, wenn man 1 Thl. Quecksilber mit $1^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewichte bis zur vollständigen Auflösung des Quecksilbers kocht. Schon während des Kochens beginnt die Ablagerung des gelben Salzes, und sie fährt fort, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit in einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhält; endlich aber fällt

---

[1]) D. h. Derivat der Orthosalpetersäure, $NO(OH)_3$ (2. Abth. S. 145 und 208 u. f.). — [2]) Pogg. Ann. **109**, 397; Chem. Centralbl. 1860, 624. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 129.

zugleich weisses basisches Oxydulsalz nieder (Wittstock). Nach Gerhardt entsteht das Salz auch beim Schmelzen von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul, indem Stickoxyd entweicht. Er bestätigt die von Brooks[1]) gefundene Formel $Hg_2O, 2HgO, N_2O_5$ oder $Hg_2\begin{matrix}\diagup O.NO.(O_2Hg) \\ \diagdown O.NO.(O_2Hg)\end{matrix}$. Diese Formel drückt aus, dass die Verbindung ein Oxydul-Oxydsalz der Orthosalpetersäure, $NO(OH)_3$, ist. In 2 Molecülen dieser Säure, also in $N_2O_2(OH)_6$, sind 2 Atome Wasserstoff durch Hg_2 und 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Hg ersetzt.

Dass das Salz nicht salpetrigsaures Quecksilberoxydul ist, wie früher geglaubt wurde, lässt sich auf mannigfache Weise darthun. Es gibt, mit kalter Schwefelsäure übergossen, nicht salpetrige Dämpfe. Mit Kochsalz zusammengerieben, entstehen braunrothes Oxychlorid und Chlorür; nach Zusatz von Wasser findet sich in der Flüssigkeit Quecksilberchlorid[2]).

Salpetersaures Quecksilberoxyd, Mercurinitrat. — Die wichtigste Arbeit über die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Salpetersäure ist von Millon[3]). Die Resultate derselben sind die folgenden.

Löst man Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure und verdampft man bei gelinder Wärme, so resultirt eine syrupartige Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure nach einiger Zeit voluminöse Krystalle absetzt. Nach einigen Monaten hat die Flüssigkeit eine constante Zusammensetzung; sie entspricht der Formel $Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$, ist also ein syrupöses neutrales Salz. Die Krystalle, welche sich ausgeschieden haben, sind ebenfalls neutrales Salz, aber nach der Formel $2Hg(NO_3)_2 + H_2O$ zusammengesetzt. Sie zerfliessen leicht und entlassen leicht etwas Salpetersäure, weshalb sie schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Vermischt man die syrupartige Verbindung mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich dies Salz als eine krystallinische, breiartige Masse aus, die auf einem Ziegelsteine getrocknet werden kann. — Ditte[4]) erhielt aus einer möglichst neutralen und concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch Erkalten auf — 15° C. klare, rhombische Tafeln, welche schon im warmen Zimmer zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen, aus welcher sich bald kurze Nadeln ablagerten. Die ersteren Krystalle waren: $Hg(NO_3)_2 + 8H_2O$, die zweiten: $2HgO, N_2O_5 + 3H_2O$ oder $Hg\begin{matrix}NO_3 \\ OH\end{matrix} + H_2O$.

Wird überschüssiges Quecksilberoxyd in Salpetersäure von 1·21 specifischem Gewichte in der Wärme aufgelöst, so setzt sich allmälig aus der Lösung das halbsaure Salz, $2HgO, N_2O_5 + 2H_2O$ oder $2Hg\begin{matrix}NO_3 \\ OH\end{matrix} + H_2O$, ab, meistens in nadelförmigen, dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallen (Marignac[5]). Wendet man bei Bereitung concentrirtere Salpetersäure an, so bildet sich zugleich neutrales Salz und die Krystalle werden zerfliesslich. Dies basische Salz entsteht auch, wenn

[1]) Pogg. Ann. 66, 63. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 56, 250; 72, 79, und Pharm. Centralbl. f. 1845, 849. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 18, 361; J. pr. Chem. 40, 211; auch Pharm. Centralbl. f. 1847, 129. — [4]) Liebig und Kopp, Jahresber. f. 1854, 366. — [5]) Jahresber. f. Chem. 1855, 415.

man das syrupförmige Salz mehrere Monate mit gelbem Quecksilberoxyde stehen lässt.

Alle vorstehend angeführten Salze werden durch Wasser zersetzt, es scheidet sich anfangs ein weisses, pulveriges Salz ab, dies färbt sich dann röthlich und endlich bleibt nur Quecksilberoxyd. Das weisse, pulverige Salz ist drittelsaures Salz, $3\,HgO, N_2O_5 + H_2O$ oder $(NO)_2 \left.\begin{matrix} O_2 \\ O_2 \\ O_2 \\ O_2 \end{matrix}\right\} Hg_3 + H_2O$. Es bleibt auch zurück, wenn man jene Salze so lange erhitzt, bis sie in eine weisse Masse verwandelt sind und diese, gepulvert, 7 bis 8 Mal mit kaltem Wasser auswäscht. In höherer Temperatur, von 120° C. an, gibt dies basische Salz zuerst das Wasser ab, bei 250° C. aber beginnt die Entwickelung salpetriger Dämpfe. Es entspricht dem Mineralturpeth (S. 1099), welchen es beim Zusammenreiben mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium liefert; mit Chlorkalium und Chlornatrium gibt es ein purpurrothes Oxychlorid, $HgCl_2, 3\,HgO$.

Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd pflegt man sich durch Behandeln von Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewichte in der Wärme darzustellen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in verdünnter Salzsäure nicht mehr einen Niederschlag gibt (*Liquor Hydrargyri nitrici oxydati*). Die Lösung liefert beim Verdampfen und Erkalten das halbsaure Salz (*Mercurius nitrosus calide paratus*).

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid, Mercurijodonitrat. — Salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid können sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden. Löst man Quecksilberjodid in einer kochenden Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so scheiden sich beim Erkalten weisse, perlmutterglänzende Schuppen aus, welche, nach Riegel, das Jodonitrat, $Hg(NO_3)_2 + HgJ_2$ oder $Hg\begin{matrix} NO_3 \\ J \end{matrix}$, sind. Preuss[1]), der die Verbindung zuerst auf diese Weise darstellte, fand eine hiervon abweichende Zusammensetzung. — Löst man Quecksilberjodür oder Jodid in heisser Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten dieselbe Verbindung aus (Souville, Riegel).

Vermischt man, nach Liebig[2]), eine kochende Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit halb soviel Jodkalium, als zur vollständigen Ausscheidung von Quecksilberjodid erforderlich ist, so liefert die filtrirte Lösung kleine, rothe Krystalle, welche der Formel $Hg(NO_3)_2 + 2\,HgJ_2$ entsprechen (Riegel). — Aus der von dieser abfiltrirten, mit etwas Salpetersäure versetzten und in der Wärme mit Quecksilberjodid gesättigten Flüssigkeit erhielt Riegel nach mehrtägigem Stehen weisse, seidenglänzende Nadeln der Verbindung $2\,Hg(NO_3)_2 + 3\,HgJ_2$.

Sämmtliche Jodonitrate des Quecksilbers werden durch Wasser zersetzt, es scheidet sich Jodid aus und in die Flüssigkeit geht salpetersaures Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen geben sie salpetrige Dämpfe, es sublimirt dann Jodid und Oxyd bleibt zurück.

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul, Mercuronitrit. — Lässt man Untersalpetersäure auf metallisches Quecksilber wirken, so entsteht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 29, 326. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 72, 79.

unter Entwickelung von Stickoxydgas ein weisses Salz, welches salpetersaures Quecksilberoxydul ist (Gerhardt). Das gelbe Salz, welches Lefort für salpetrigsaures Quecksilberoxydul nahm, ist, nach Gerhardt, salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd.

Orthophosphorsaures Quecksilberoxydul, Mercurophosphat, $(Hg_2)_3(PO_4)_2$. — Die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium weiss gefällt. Der Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser grau, indem ein Gemenge von Quecksilber und unverändertem Salze entsteht; in der Flüssigkeit findet sich dann Oxydsalz.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul, Mercuropyrophosphat, ist ein schweres, weisses Krystallpulver, der Formel $(Hg_2)_2P_2O_7 + H_2O$ entsprechend. Es löst sich in Salpetersäure; frisch gefällt auch in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium; bei 100° C. getrocknet ist es aber in der letzteren unlöslich (Schwarzenberg[1]).

Orthophosphorsaures Quecksilberoxyduloxyd, Mercuro-Mercuriorthophosphat, $7\,Hg_2O, 14\,HgO, 2\,P_2O_5, 20\,H_2O$. — Das Salz entsteht durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxyduloxyd und phosphorsaurem Natrium. Man übergiesst das gepulverte Quecksilbersalz (S. 1104) mit einer concentrirten Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium; es ändert dabei die Farbe, wird nämlich dunkler gelb; man erwärmt dann gelinde und süsst mit kaltem Wasser anhaltend aus. Das Wasser geht bei 100° C. noch nicht weg (Th. Brooks[2]).

Orthophosphorsaures Quecksilberoxyd, Mercuriorthophosphat, $Hg_3(PO_4)_2$. — Beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und phosphorsaurem Natrium fällt das Salz als weisses, schweres Pulver nieder. Es ist nicht löslich in Wasser, aber löslich in heisser Salmiaklösung und in Säuren, auch in Phosphorsäure (Tromsdorff[3]). Das frisch gefällte, flockige Salz löst sich in der äquivalenten Menge Kochsalz, das krystallinisch gewordene schwierig oder gar nicht (Liebig[4]).

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxyd, Mercuripyrophosphat. — Pyrophosphorsaures Natrium bringt in der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zuerst einen weissen, dann einen gelblichrothen Niederschlag hervor, löslich in Säuren und der Formel $Hg_2P_2O_7$ entsprechend (Schwarzenberg[5]).

Arsenigsaures Quecksilberoxydul und arsenigsaures Quecksilberoxyd, Mercuro- und Mercuriarsenit, treten als weisse Niederschläge auf (Berzelius).

Arsensaures Quecksilberoxydul und arsensaures Quecksilberoxyd, Mercuro- und Mercuriarseniat. — Gibt man eine Lösung von Arsensäure oder arsensaurem Kalium zu der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht anfangs ein weisser, Arsensäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 159. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 56, 250; Pogg. Ann. 66, 63. — [3]) N. Tr. 17, 263. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 85, 307. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 65, 160.

und Salpetersäure enthaltender Niederschlag, der sich aber beim Erwärmen in purpurfarbenes oder braunes, krystallisirtes arsensaures Quecksilberoxydul verwandelt. Dasselbe ist, nach Simon[1]), nach der Formel $2Hg_2O, As_2O_5 + 2H_2O$ oder $2Hg_2HAsO_4 + H_2O$ zusammengesetzt, gibt beim Erhitzen zuerst das Wasser, dann Quecksilber aus und hinterlässt gelbes arsensaures Quecksilberoxyd, das in höherer Temperatur in Quecksilber, arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt. Es wird von Salpetersäure gelöst, von Salzsäure in Quecksilberchlorür verwandelt. Gibt man dies Salz zu einer Lösung von Arsensäure und verdampft man zur Trockne, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ein weisses Pulver, welches Hg_2O, As_2O_5 oder $Hg_2(AsO_3)_2$ [vielleicht $Hg_2H_4(AsO_4)_2$?] zusammengesetzt ist. Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Arsensäure oder arsensaurem Natrium, so entsteht ein gelber, in Arsensäure und in Salpetersäure löslicher Niederschlag.

Antimonsaures Quecksilberoxydul, Mercuroantimoniat. — Durch wechselseitige Zersetzung als orangefarbener Niederschlag zu erhalten.

Antimonsaures Quecksilberoxyd, Mercuriantimoniat. — Das durch wechselseitige Zersetzung zu erhaltende Salz $Hg(SbO_3)_2$ ist ein orangefarbener Niederschlag. Auf trocknem Wege kann man das Salz durch Erhitzen von 1 Thl. Antimonpulver mit 6 bis 8 Thln. Quecksilberoxyd in einer Retorte als dunkelolivengrüne Masse erhalten, die schwache Glühhitze verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden. In diesem Zustande wird es weder von Säuren noch Alkalien auf nassem Wege angegriffen (Berzelius).

Kohlensaures Quecksilberoxydul, Mercurocarbonat, Hg_2CO_3. — Zur Darstellung des Salzes tröpfelt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine frisch und kalt bereitete Lösung von zweifach kohlensaurem Alkali, lässt den entstandenen Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit, um etwa ausgeschiedenes basisches Salpetersäuresalz zu zersetzen, süsst ihn dann mit kohlensäurehaltigem Wasser aus und trocknet ihn über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme und geschützt vor Einwirkung von Licht (Setterberg, Lefort).

Das Salz stellt ein hellgelbes Pulver dar. Es zerfällt sehr leicht in Oxyd, Quecksilber und Kohlensäure, so beim Erhitzen bis 130° C. und bei der Behandlung mit heissem Wasser. Auch durch Licht wird es geschwärzt.

Neutrale kohlensaure Alkalien geben mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul einen dunklen Niederschlag, indem sie dem zuerst entstandenen Kohlensäuresalze Kohlensäure entziehen.

Kohlensaures Quecksilberoxyd, Mercuricarbonat. — Tröpfelt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von neutralem kohlensaurem Alkali, so dass letzteres Salz sehr überschüssig bleibt, so fällt viertel kohlensaures Quecksilberoxyd, $4HgO, CO_2$, nieder. Verfährt man auf gleiche Weise mit zweifach kohlensaurem Alkali,

[1]) Pogg. Ann. **41**, 424.

so ist der Niederschlag drittelsaures Salz, $3\,HgO, CO_2$. Beide Salze gleichen sich im Aeusseren sehr, das letztere ist dunkelbraun, das erstere mehr ockerfarben. Sie können bei 130° C., ohne Zersetzung zu erleiden, getrocknet werden, ätzende Alkalien scheiden Oxyd daraus ab (Millon[1]), Setterberg[2]).

Quecksilbercyanid, Cyanquecksilber, $HgCy_2$. — Moleculargewicht = 252. — In 100: Hg = 79·4, Cy = 20·6.

Zur Darstellung des Cyanids trägt man in wässerige Blausäure von unbestimmtem Gehalte nach und nach Quecksilberoxyd ein, bis der Geruch der Säure fast vollständig verschwunden ist, und dampft die entstandene Lösung zur Krystallisation ab. Diese einfache Bereitungsmethode liefert das beste Resultat und macht alle anderen überflüssig. Man hat nur dahin zu sehen, dass in der Lösung ein wenig Blausäure überschüssig bleibe, damit sich neben dem Cyanide nicht Oxycyanid bilden kann (siehe dies).

Früher wurde das Cyanquecksilber gewöhnlich durch Wechselzersetzung von Berlinerblau und Quecksilberoxyd dargestellt. Kocht man nämlich 8 Thle. Berlinerblau, fein zerreiben, und 1 Thl. Quecksilberoxyd mit 8 Thln. Wasser, so tritt das Cyan des Berlinerblaues an das Quecksilber und das Eisen wird oxydirt. Die von dem Eisenoxyde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man zur Trockne, um die geringe Menge einer immer noch darin enthaltenen Eisenverbindung zu zersetzen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und bringt die filtrirte Lösung zur Krystallisation. Das Vereinigungsstreben des Cyans zum Quecksilber ist so gross, dass das Quecksilberoxyd mit fast allen Cyanmetallen Cyanquecksilber und Metalloxyde bildet, und dass auch beim Zusammentreffen von Blausäure mit Quecksilbersalzen Quecksilbercyanid entsteht.

Das Cyanquecksilber bildet farblose, bald durchsichtige, bald undurchsichtige, quadratische Säulen. Es schmeckt bitter und metallisch und wirkt höchst giftig. Von Wasser wird es ziemlich leicht gelöst, weniger auflösend wirkt Weingeist. Bei langsamem Erhitzen zerfällt es, wenn es trocken, fast völlig in Cyangas und Quecksilber (siehe Cyan); beim raschen Erhitzen hinterbleibt eine schwarze Substanz (Paracyan). Ist das Cyanid feucht, so treten beim Erhitzen zugleich Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure auf.

Sauerstoffsäuren, selbst concentrirte Schwefelsäure, zersetzen das Cyanid nicht, oder doch nur wenig; die Schwefelsäure bildet damit eine weisse, kleistrige Masse, und beim Erwärmen tritt schweflige Säure auf. Von den Wasserstoffsäuren wird es unter Freiwerden von Blausäure zersetzt.

Chlor zersetzt das Cyanid, die Zersetzungsproducte sind verschieden, je nachdem Wasser vorhanden oder nicht, und Licht zugleich einwirkt oder nicht. Die Wirkung des Chlors ist vorzüglich durch Bouis[3]) untersucht worden (vergleiche Cyanchlorid). Wird die Lösung des Cyanids mit Jod digerirt, so entstehen rothes Quecksilberjodid und Jodcyan.

Digerirt man die Lösung des Cyanids mit Eisenfeilspänen, so wird Quecksilber abgeschieden und Cyaneisen gebildet; war die Lösung mit

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **19**, 368; J. pr. Chem. **40**, 215. — [2]) Pogg. Ann. **19**, 60. — [3] Ann. Chem. Pharm. **56**, 267; auch Pharm. Centralbl. 1847, 778.

Schwefelsäure angesäuert, so entstehen, statt des letzteren, Cyanwasserstoffsäure und schwefelsaures Eisenoxydul.

Mit Salmiak erhitzt, gibt das Cyanid Cyanammonium und es hinterbleibt Quecksilberchlorid. Alkalilösungen wirken selbst bei Siedhitze nicht auf das Cyanid, weil, wie oben angedeutet, beim Kochen von Cyanalkalimetalllösungen mit Quecksilberoxyd Quecksilbercyanid entsteht und Alkali frei wird.

Quecksilberoxycyanid. — Basisches Cyanquecksilber. Eine heisse Lösung des Quecksilbercyanids löst Quecksilberoxyd reichlich auf und wird dabei alkalisch. Es ist noch nicht genau ermittelt, ob verschiedene Verbindungen des Cyanids mit Oxyd gebildet werden. Die Lösung von gleichen Molecülen der beiden Körper liefert zuerst weisse Nadeln des Oxycyanids, $HgO, HgCy_2$. Die Krystalle sind in kaltem Wasser wenig auflöslich, reichlich in heissem Wasser. Sie werden beim Erwärmen grau, in Folge der Bildung von Oxydul; in höherer Temperatur treten, unter Verpuffung, Kohlensäuregas, Cyangas, Stickgas und Quecksilberdampf auf. — Nach Kühn nimmt 1 Mol. Quecksilbercyanid 3 Mol. Quecksilberoxyd auf und bildet damit die Verbindung $3HgO, HgCy_2$.

Das Quecksilbercyanid bildet nicht allein mit vielen Cyaniden eine Reihe von Doppelcyaniden (Cyanohydrargyrate v. Bonsdorff's), sondern geht auch mit vielen Chloriden, Bromiden, Jodiden und mit verschiedenen Sauerstoffsalzen Verbindungen ein, welche entweder aus den heiss gemischten Lösungen der Bestandtheile beim Erkalten auskrystallisiren oder durch Verdampfen der Lösung krystallisirt erhalten werden.

Quecksilberchlorocyanid. — Eine Auflösung gleicher Aequivalente Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid gibt beim Verdampfen luftbeständige Krystalle, quadratische Prismen, von $Hg\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}$ [Liebig[1]), Poggiale[2])]. Dieselbe Verbindung erhielt Weeren[3]) aus der Flüssigkeit von der Darstellung des gasförmigen Chlorcyans, nach Wöhler.

Kalium-Quecksilbercyanid, $2KCy, HgCy_2$. — Das Salz kryallisirt in luftbeständigen, farblosen Octaëdern, die in $4^1/_2$ Thln. kalten Wassers löslich sind. Es verknistert stark beim Erhitzen, schmilzt dann und gibt Quecksilberdampf und Cyangas. Wasserstoffsäuren zersetzen es vollständig, Sauerstoffsäuren wirken nur auf das Cyankalium. In den Lösungen verschiedener Metallsalze bringt die Lösung des Salzes Niederschläge hervor, welche bald einfache Cyanüre, bald Doppelcyanüre sind. — Kocht man Quecksilberoxyd mit einer Auflösung von Cyankalium, so entsteht ebenfalls dies Salz, indem freies Kali in die Flüssigkeit kommt (Gmelin, Rammelsberg[4]).

Die folgenden Salze sind von Jackson[5]) dargestellt, sie erfordern zum Theil, besonders in Rücksicht auf den Wassergehalt, wiederholte Untersuchung. Natrium-Quecksilbercyanid, $NaCy, HgCy_2 + 4H_2O$, krystallisirt in Octaëdern. — Magnesium-Quecksilbercyanid,

---

[1]) Schweigg. J. **49**, 253. — [2]) Compt. rend. **23**, 762. — [3]) J. pr. Chem. **64**, 63; auch Chem. Centralbl. 1855, 16. — [4]) Pogg. Ann. **38**, 374 und **42**, 131. — [5]) Pharm. Centralbl. 1836, 350.

$MgCy_2, 2HgCy_2 + H_2O$, und Calcium-Quecksilbercyanid, $CaCy_2, 2HgCy_2 + 3H_2O$, krystallisiren ebenfalls in Octaëdern. — Strontium-Quecksilbercyanid, $SrCy_2, HgCy_2$, krystallisirt in vierseitigen Prismen. — Für das Baryumsalz wurde die unwahrscheinliche Formel $2BaCy_2, 3HgCy_2 + 23H_2O$ gefunden.

Chlorkalium-Quecksilbercyanid, $2(KCl, HgCy_2) + H_2O$. — Das Salz kann nicht allein aus der gemischten Lösung der Bestandtheile erhalten werden, sondern scheidet sich auch aus einer gemischten Lösung von Cyankalium und Quecksilberchlorid ab, sowie aus einer Lösung von Quecksilberchlorid in Kalium-Quecksilbercyanidlösung (Geuther[1]). Es tritt in glänzenden Blättchen auf, die in Wasser ziemlich leicht, auch in Weingeist löslich sind (Desfosses, Brett[2]). — Bromkalium-Quecksilbercyanid, $KBr, HgCy_2 + 2H_2O$, scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, die in kaltem Wasser etwas schwer löslich, in heissem Wasser sehr leicht löslich sind, und auch von Weingeist gelöst werden (Caillot, Brett). — Jodkalium-Quecksilbercyanid, $KJ, HgCy_2$. Das Salz tritt in grossen, silberglänzenden Blättchen oder langen Nadeln auf, die in Wasser schwer löslich sind. Säuren scheiden aus der Lösung rothes Quecksilberjodid ab [Caillot[3]), Liebig, Souville[4]), Preuss[5])].

Alle diese, sowie die übrigen ähnlich zusammengesetzten Verbindungen sind, nach Geuther[6]), als Verbindungen von Doppelcyaniden mit Chloriden, Bromiden, Jodiden zu betrachten, also als $2KCy, HgCy_2, HgCl_2 + H_2O$; $2KCy, HgCy_2, HgBr_2 + 4H_2O$ u. s. f., was auch der Umstand zeigt, dass selbst die schwächsten Säuren, wie arsenige Säure z. B., aus ihnen Blausäure entwickeln, was nicht der Fall sein könnte, wenn alles Cyan mit Quecksilber darin verbunden wäre. Vielleicht ist es noch richtiger, sie als Verbindungen von Doppelcyaniden mit Doppelchloriden u. s. w. anzusehen, z. B. $KCl, HgCl_2 + 2(KCy\,HgCy_2) + 1\frac{1}{2}H_2O$ u. s. f. (Otto).

Chlorammonium-Quecksilbercyanid, $NH_4Cl, HgCy_2$, krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln (Brett, Poggiale); aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisirt das Salz $4NH_4Cl, HgCy_2$ in dreiseitigen, glänzenden Blättchen aus (Poggiale[7]), welche von Mineralsäuren beim Erhitzen zersetzt werden.

Chlornatrium-Quecksilbercyanid, $2NaCl, HgCy_2$, krystallisirt in schönen, durchsichtigen Nadeln, die in Wasser, besonders kochendem, leicht löslich sind (Poggiale a. a. O.). Brett erhielt ein Salz mit 2 Mol. Quecksilbercyanid. — Bromnatrium-Quecksilbercyanid, $2(NaBr + HgCy_2) + 3H_2O$, tritt in silberglänzenden Nadeln auf (Caillot[8]). — Jodnatrium-Quecksilbercyanid, $NaJ, HgCy_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, kleinen, vierseitigen Prismen, aus Alkohol auch wohl in quadratischen Tafeln (Custer[9]).

Chlorbaryum-Quecksilbercyanid, $BaCl_2, HgCy_2 + 4H_2O$, bildet schöne, vierseitige Prismen, die an der Luft verwittern (Poggiale). —

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 241. — [2]) J. pr. Chem. 12, 433. — [3]) Trommsdorff, Neues J. Pharm. 6, 2. — [4]) J. Pharm. 26, 476. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 29, 325. — [6]) A. a. O. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 64, 303; Compt. rend. 23, 752. — [8]) J. Pharm. 17, 351. — [9]) Pharm. Centralbl. 1848, 719.

Brombaryum-Quecksilbercyanid, $BaBr_2, 2HgCy_2 + 6H_2O$, krystallisirt, nach Caillot, in glänzenden Blättchen. — Jodbaryum-Quecksilbercyanid, $BaJ_2, 2HgCy_2 + 4H_2O$, krystallisirt in Blättchen, ist in Wasser und Weingeist löslich (Custer).

Chlorstrontium-Quecksilbercyanid. — Eine Lösung von 2 Mol. Cyanquecksilber und 1 Mol. Chlorstrontium gibt beim freiwilligen Verdampfen feine, seidenglänzende Prismen des Salzes $SrCl_2, 2HgCy_2 + 6H_2O$. — Jodstrontium-Quecksilbercyanid, $SrJ_2, 2HgCy_2 + 6H_2O$, gleicht dem Baryumsalze (Custer).

Chlorcalcium-Quecksilbercyanid, $CaCl_2, 2HgCy_2 + 6H_2O$, krystallisirt in kleinen, prismatischen Nadeln, die an der Luft verwittern (Brett, Poggiale). — Jodcalcium-Quecksilbercyanid ist wie das vorige Salz zusammengesetzt, dem es auch übrigens gleicht. — Bromcalcium-Quecksilbercyanid, $CaBr_2, 2HgCy_2 + 5H_2O$, bildet farblose, schiefe, vierseitige Prismen, sehr löslich in Wasser und Weingeist (Custer).

Chlormagnesium-Quecksilbercyanid, $MgCl_2, 2HgCy_2 + 2H_2O$. An feuchter Luft zerfliessliche Nadeln (Brett, Poggiale). Auch Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Manganchlorür, Chlorzink, Chlornickel, Chlorkobalt sind von Poggiale dargestellt worden (a. a. O.).

Quecksilbercyanid und chromsaures Kalium. — Eine gemischte Lösung der beiden Salze liefert gelbe, blätterige, wasserfreie Nadeln, die sich beim Erhitzen in einer Röhre entflammen (Caillot und Podevin[1]). Dieselben Krystalle werden aus einer Lösung von chromsaurem Quecksilberoxyd in Kalium-Quecksilbercyanidlösung erhalten (Geuther[2]). Nach Poggiale[3]) sind dieselben nach der Formel $K_2CrO_4 + 2HgCy_2$ zusammengesetzt, während Rammelsberg[4]) und Darby[5]) die Formel $2(K_2CrO_4) + 3HgCy_2$ geben.

Quecksilbercyanid und unterschwefligsaures Kalium. — Kessler[6]) erhielt einmal das Salz $K_2S_2O_3 + HgCy_2$.

Quecksilbercyanid mit oxalsaurem Quecksilberoxydul. — St. Evre[7]) erhielt aus der Mutterlauge von der Bereitung des Cyanquecksilbers das Salz $4HgCy_2 + Hg_2C_2O_4$.

Quecksilber-Eisencyanide. — Die Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden durch gelbes Blutlaugensalz weiss gelatinös gefällt, durch rothes Blutlaugensalz gelb.

Ferrocyankalium-Quecksilbercyanid. — Aus einer heissen Lösung von 2 Thln. Cyanquecksilber und 1 Thl. Blutlaugensalz krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $K_4FeCy_6 + 3HgCy_2 + 4H_2O$ in rhombischen, dem Blutlaugensalze gleichenden blassgelben Tafeln aus

---

[1]) Kastner, Arch. 5, 440. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 106, 241. — [3]) Compt. rend. 23, 766. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 84, 281. — [5]) Ebend. 65, 204. — [6]) Pogg. Ann. 74, 274. — [7]) Pharm. Centralbl. 1854, 668.

(Kane[1]). Dieselbe Verbindung ist nach J. Löwe[2]) in der gelben Flüssigkeit enthalten, welche resultirt, wenn man eine mässig concentrirte wässerige Lösung von rothem Blutlaugensalze mit Quecksilber schüttelt und von dem sich ausscheidenden Eisenoxyde und überschüssigen Quecksilber abfiltrirt.

Bunsen[3]) hat ein interessantes Salz, der Formel $Hg_2FeCy_6, 2NH_3 + H_2O$ entsprechend, dargestellt.

Mit Rhodan bildet das Quecksilber ein Rhodanür und ein Rhodanid.

Quecksilberrhodanür, Mercurosulfocyanid, $Hg_2(SCN)_2$. — Das Rhodanür fällt als weisser Niederschlag beim Vermischen verdünnter Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Rhodankalium. Es wird von Sauerstoffsäuren wenig angegriffen, aber von Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Erhitzen gibt es Schwefelkohlenstoff, Cyan, Stickstoff, Quecksilber, Schwefelquecksilber und hinterlässt Mellon (Wöhler[4]), Claus[5]).

Quecksilberrhodanid, Mercurisulfocyanid, $Hg(SCN)_2$. — Die Verbindung entsteht durch Zusatz von Schwefelcyankalium zu salpetersaurem Quecksilberoxyd oder zu Quecksilberchlorid und ist sowohl in überschüssigem Schwefelcyankalium als salpetersaurem Quecksilberoxyd löslich[6]). Nach Berzelius[7]) entsteht es auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Rhodanwasserstoffsäure. Es bildet ein weisses Pulver, das in siedendem Wasser etwas löslich ist und daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. In kalter Salzsäure ist es leicht löslich. Im Lichte erleidet es Zersetzung, ebenso beim Erhitzen, indem es dabei sein Volum sehr stark vergrössert und wurmartig aufquillt. Man benutzt die Verbindung zur Herstellung der sogenannten Pharaoschlangen, indem man das trockne Salz mit Gummiwasser zu einer dicken, plastischen Masse anrührt und aus dieser Stängelchen formt, die man trocknet. Entzündet man diese an einem Ende, so verbrennen sie mit blauer Schwefelflamme unter bedeutender Aufblähung zu einem schlangenähnlichen Gebilde. Der Rückstand besteht nach anhaltendem Erhitzen aus Mellon (2. Abth., S. 919). Diese Erscheinung wurde zuerst von Wöhler[8]) beobachtet, und zwar als derselbe noch Student der Medicin war, in einem von ihm improvisirten Laboratorium zu Marburg[9]).

Löst man gefälltes Quecksilberoxyd in einer heissen wässerigen Lösung von Rhodanammonium, so erhält man beim Erkalten tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $4Hg(SCN)_2 + 6NH_3 + 2H_2O$, welche mit Wasser gekocht in Quecksilberoxyrhodanid, $Hg(SCN)_2, 3HgO$, übergehen. Letzteres zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig. Löst man dies Salz oder Rhodanquecksilber in wässerigem Rhodanammonium, so erhält man das Doppelsalz $Hg(SCN)_2 + 2NH_4SCN$ (A. Fleischer[10]).

Quecksilberoxyrhodanid, $Hg(SCN)_2, 2HgO$. — Aus der Auflösung von Kalium-Quecksilberrhodanid fällt Ammoniak dies Oxyrhodanid

---

[1]) J. pr. Chem. **19**, 405. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1857, 273. — [3]) Pogg. Ann. **34**, 139. — [4]) Gilb. Ann. **69**, 272. — [5]) J. pr. Chem. **15**, 406. — [6]) Hermes, Zeitschr. Chem. 1866, 418; Philipp, Pogg. Ann. **131**, 86; Zeitschr. Chem. 1867, 552. — [7]) Schweigg. J. **31**, 56. — [8]) Gilb. Ann. **69**, 272. — [9]) A. W. Hofmann, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 3135. — [10]) Ann. Chem. **179**, 225.

als gelbes Pulver. Alkalien und Säuren wirken nur wenig darauf. Beim Erhitzen bis 180°C. zersetzt es sich mit schwacher Explosion (Claus). — Durch Digestion von Quecksilberoxyd mit einer Auflösung von Quecksilberrhodanid erhielt Berzelius[1]) ein gelbes Pulver, welches er für Rhodanür hielt, das wahrscheinlich aber das Oxyrhodanid ist (Gmelin).

Kalium-Quecksilberrhodanid, $KSCN + Hg(SCN)_2$. — Wenn man Rhodankalium mit Quecksilberchlorür zusammenreibt, unter allmäligem Zusetzen von Wasser, so entsteht das Salz, indem sich gleichzeitig metallisches Quecksilber ausscheidet und Chlorkalium bildet $[2Hg_2Cl_2 + 6KSCN = 4KCl + 2Hg + 2(KSCN, Hg(SCN)_2]$. Aus der von dem Quecksilber und dem etwa unzersetzt vorhandenen Calomel abfiltrirten Flüssigkeit scheidet es sich beim Verdampfen, neben Chlorkalium, in gelben Tafeln ab; diese verwandeln sich, wenn man sie aus Weingeist umkrystallisirt, in perlglänzende, weisse, strahlig gruppirte Nadeln. Kaltes Wasser löst das Salz wenig, heisses mehr, Weingeist und Aether lösen es reichlich, besonders in der Wärme. Auch Salmiak- und Chlorkalium-Lösung nehmen es leicht auf (Claus).

Selenocyanquecksilber, Mercuroselenocyanid, wird nach Cameron und Davy als olivengrüner Niederschlag durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Selencyankalium erhalten.

Selenicyanquecksilber, Mercuriselenocyanid, $Hg(SeCN)_2$, konnte Crookes[2]) nicht erhalten, als er eine Lösung von Selencyankalium mit Quecksilberchlorid versetzte, es resultirte das Doppelsalz $Hg(SCN)_2, HgCl_2$. Es entsteht dagegen leicht nach Cameron und Davy[3]), wenn man essigsaures Quecksilberoxyd mit Selencyankalium versetzt, als weisse, verfilzte Masse, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in alkalischen Cyaniden, Sulfo- und Selenocyaniden löst, mit welchen es Doppelsalze bildet. Aus einer Lösung in heissem, wässerigem Quecksilberchlorid scheidet sich das oben beschriebene Doppelsalz aus. Auch die Doppelsalze $KSeCN, HgCy_2$, $KSeCN, Hg(SCN)_2$, $KSeCN, Hg(SeCN)_2$, $KSeCN, HgJ_2$, $KSeCN, HgCl_2$, $KSeCN, HgBr_2$ wurden dargestellt.

Knallsaures Quecksilberoxyd, Knallquecksilber, $HgC_2N_2O_2$ oder $CN{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{NO_2}$. — Zur Darstellung des wegen der Benutzung zum Füllen der Zündhütchen so wichtigen Knallquecksilbers löst man in 12 Thln. Salpetersäure von 1·35 specifischem Gewicht 1 Thl. Quecksilber mit Hülfe von Wärme auf, und fügt dann 11 Thle. Weingeist von 90 bis 92 Proc. hinzu. Unter starker Entwickelung von Kohlensäure und Salpeteräther scheidet sich das Salz krystallinisch aus. In der Fabrik von Sellier und Bellot wird die Bereitung unter einem leichten Schuppen in grossen Retorten ausgeführt, deren Hals mit langen Kühlröhren von Thonmasse in Verbindung steht. — Nach Liebig[4]) verfährt man am besten auf folgende Weise: Das Quecksilber wird in einem weiten Glaskolben, welcher wenigstens 18 Mal die Mischung fasst, in der Salpetersäure kalt in der Art gelöst, dass die gebildeten rothen Dämpfe im Gefässe bleiben. Nach-

[1]) Schweigg. J. **31**, 56. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **78**, 183. — [3]) Chem. News **44**, 65. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **95**, 282; auch Pharm. Centralbl. 1855, 705.

dem das Metall vollständig verschwunden ist, giesst man die Lösung in ein zweites Gefäss, worin sich die Hälfte des Weingeistes befindet, und gibt danach das Gemisch wieder in den Kolben, in welchem die Lösung des Metalls vorgenommen wurde. Man schwenkt nun die Flüssigkeit im Kolben stark um, damit die noch darin verbliebenen salpetrigen Dämpfe absorbirt werden. Nach 5 bis 10 Minuten beginnen Bläschen aufzusteigen und auf dem Boden des Kolbens scheint sich eine stark lichtbrechende, specifisch schwerere Flüssigkeit abzusondern, deren gleichmässige Vereinigung mit der übrigen Flüssigkeit man durch gelindes Schütteln bewirkt. Es kommt jetzt ein Zeitpunkt, wo sich die Masse durch Ausscheiden von Metall schwärzt und es beginnt eine äusserst stürmische Reaction, wobei ein dichter weisser Dampf neben Spuren von salpetriger Säure ausgestossen werden. Man mässigt die Reaction durch allmäliges Zufliessenlassen der anderen Hälfte des Weingeistes; alsbald verschwindet die Schwärzung und es beginnt die Ausscheidung des krystallinischen Knallquecksilbers. Die an der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen, durch Gasblasen schwimmend erhaltenen Krystalle fallen beim Nachfliessen des Weingeistes ebenfalls auf den Boden, so dass nach dem Erkalten alles Knallquecksilber sich dort angesammelt findet. Nach dieser Methode gewinnt man alles angewandte Quecksilber als Knallquecksilber.

Das Knallquecksilber ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in kochendem Wasser weit mehr, so dass es durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Bei 186°C., so wie durch Reiben mit harten Körpern und durch Schlag detonirt es mit der äussersten Heftigkeit. Es muss in hölzernen, nur lose bedeckten Gefässen unter Wasser aufbewahrt werden; das Zerreiben geschieht auf einem Reibsteine von Marmor mit einem hölzernen Läufer. Es wird, entweder rein oder gemengt mit etwas Salpeter, durch den Druck metallener Stifte in die kupfernen Hütchen gepresst. Die Detonation des Salzes ist in dem plötzlichen Zerfallen in Stickstoffgas, Kohlensäuregas und Quecksilberdampf begründet; dies erfolgt so plötzlich, dass es nur in kleinen Quantitäten und in sehr starken Gewehren zum Treiben von Kugeln benutzt werden darf.

Stärkere Basen scheiden aus dem Salze nur die Hälfte des Quecksilbers als Oxyd ab. Metallisches Zink fällt aus der Lösung des Salzes das Quecksilber vollständig. Chlorgas zersetzt es; es entstehen Chlorcyan und Chlorpikrin, CCl_3NO_2 (Kekulé). Bezüglich der Constitution des Salzes vergl. das S. 1011 bei dem entsprechenden Silbersalze Angegebene.

Silicium-Quecksilberfluorür, Mercurosiliciumfluorid. — Nach Berzelius[1]) verwandelt sich frisch gefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxydul bei Digestion mit Kieselflusssäure in ein gelbes Pulver; ein Theil der Verbindung löst sich in der Flüssigkeit, beim Verdampfen in kleinen Krystallen anschiessend. Die Zusammensetzung weder des gelben Pulvers noch der Krystalle wurde ermittelt. — Finkener[2]) fand, dass Siliciumquecksilberfluorür leicht durch Auflösen von kohlensaurem Quecksilberoxydul in Kieselflusssäure und Abdampfen der Lösung in wasserhellen, prismatischen Krystallen erhalten werde, die durch Abwaschen mit wenig Wasser und Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge zu befreien sind. Sie entsprechen der Formel $Hg_2SiFl_6 + 2H_2O$.

[1]) Pogg. Ann. **1**, 200. — [2]) Ebend. **111**, 246.

Silicium-Quecksilberfluorid, Mercurisiliciumfluorid. — Berzelius[1]) gibt an, dass sich Quecksilberoxyd in Kieselflusssäure zu einem sauren Salze löse und dass die Lösung beim Verdampfen gelbliche, nadelförmige Krystalle des neutralen Salzes liefere, welche durch Wasser in ein gelbes, unlösliches basisches Salz und in das lösliche saure zerfielen. Finkener[2]) fand, dass die so erhaltenen Krystalle ein wasserhaltiges Kieselquecksilberoxyfluorid sind, entsprechend der Formel $HgSiFl_6, HgO + 3H_2O$. Sie werden durch Wasser, wie angegeben, zersetzt, die sich ausscheidende gelbe Verbindung ist oxydreicher.

Wird eine Auflösung von Quecksilberoxyd in Kieselflusssäure durch Abdampfen so weit concentrirt, bis sich die vorige Verbindung auszuscheiden beginnt, und dann bei einer Temperatur, welche 15° C. nicht übersteigt, sich selbst überlassen, so bilden sich wasserhelle, farblose, rhomboëdrische Krystalle, die treppenartig an einander gereiht sind. Sie sind äusserst unbeständig, zerfliessen an der Luft und verwittern über Schwefelsäure. Sie entsprechen wahrscheinlich der Formel $HgSiFl_6 + 6H_2O$, stellen also ein wasserhaltiges Siliciumquecksilberfluorid dar.

Chromsaures Quecksilberoxydul, Mercurochromat. — Beim Vermischen der Lösungen von chromsaurem Kalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt chromsaures Quecksilberoxydul als dunkel ziegelrothes Pulver nieder. Nach den übereinstimmenden Analysen von Godon[3]) und Gmelin[4]) ist dasselbe nach der Formel $4Hg_2O, 3CrO_3$ zusammengesetzt. Kocht man dies Salz mit etwas Salpetersäure, so verwandelt es sich in ein prachtvoll rothes, krystallinisches Pulver, welches neutrales Salz ist, Hg_2CrO_4 (Darby[5]). Beim Erhitzen gibt das chromsaure Quecksilberoxydul Sauerstoffgas und Quecksilberdampf, und es bleibt höchst zartes Chromoxyd zurück.

Chromsaures Quecksilberoxyd, Mercurichromat. — Das neutrale Salz von der Formel $HgCrO_4$ entsteht, wenn man etwa gleiche Theile trockne, reine Chromsäure und gelbes Quecksilberoxyd mit Wasser übergiesst und unter Kochen der Flüssigkeit so lange allmälig eindampft, bis alles Oxyd verschwunden ist und sich an dessen Stelle Krystalle vorfinden. Diese sind die betreffende Verbindung. Man befreit sie durch Abgiessen von der Mutterlauge, welche letztere bei weiterer Concentration mehr davon liefert, und bringt sie zum Trocknen auf Fliesspapier. Es sind rhombische Prismen von dunkelgranatrother Farbe, die beim Glühen in Quecksilber, Sauerstoff und Chromoxyd zerfallen. Wasser entzieht ihnen Chromsäure und verwandelt sie in die Verbindung $HgCrO_4, 2HgO$. Sie lösen sich leicht in Salzsäure; concentrirte Salpetersäure löst sie ebenfalls zum grössten Theile, wenig von einer amorphen gelben Verbindung zurücklassend (Geuther[6]).

Giesst man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von dichromsaurem Kalium, so scheidet sich drittelsaures Salz, $HgCrO_4, 2HgO$, als ziegelrother Niederschlag aus. Dasselbe Salz entsteht beim Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Lösung des dichromsauren Kaliums. Mit rothem Quecksilberoxyd wird aber auf diese

---

[1]) A. a. O. — [2]) A. a. O. — [3]) Gehl. J. 5, 598. — [4]) Dessen Handbuch. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 65, 211. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 106, 244.

Weise viertelsaures Salz, $HgCrO_4, 3HgO$, erhalten, das dunkelviolett oder braun ist (Millon[1]).

Nach Geuther erhält man beim Kochen von frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd mit einer concentrirten Lösung des dichromsauren Kaliums ein ziegelrothes Pulver, das hartnäckig chromsaures Kalium festhält und beim Auskochen mit Wasser wieder heller wird. Befreit man dasselbe durch öfteres Decantiren mit Wasser von dem grössten Theile des chromsauren Kaliums und erwärmt es mit mässig concentrirter Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine gelbe Verbindung von der Formel $7HgO, 2CrO_3$. Dieselbe entsteht auch aus dem Niederschlage, welchen kohlensaures Natrium in der von den Krystallen des neutralen Salzes abgegossenen Mutterlauge hervorbringt, durch Kochen desselben mit Natronlauge und nachheriges Behandeln mit Salpetersäure. Es ist gut, das kohlensaure Natrium nur so lange zuzufügen, als noch ein schön gelber Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit noch ziemlich sauer ist. W. Clarke und D. Stern[2]) erhielten dasselbe Salz durch Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung des Salzes $HgCl_2, (NH_4)_2Cr_2O_7$ (S. 1082). Die betreffende Verbindung stellt ein amorphes, gelbes Pulver dar, mit einem Stich ins Orange, das sich nur frisch gefällt und ohne vorhergegangenes Kochen mit Natronlauge, leichter in concentrirter Salpetersäure löst. Nur von concentrirter Schwefelsäure wird es, und dann erst in der Hitze, zersetzt; Salzsäure aber löst es leicht. Setzt man zu einer Lösung des Salzes $HgCl_2, (NH_4)_2Cr_2O_7$ Boraxlösung, so entsteht nach Clarke und Stern die Verbindung $4HgO, CrO_3$, setzt man Natriumphosphatlösung hinzu, $6HgO, CrO_3$.

Molybdänsaures Quecksilberoxydul, Mercuromolybdat. — Setzt man zu einer Lösung von trimolybdänsaurem Kalium salpetersaures Quecksilberoxydul, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, der so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keinen nichtflüchtigen Rückstand mehr liefert, die Zusammensetzung $Hg_2O, 2MoO_3$ besitzt, länger ausgewaschen in goldgelbe, mikroskopische Nadeln des neutralen Salzes übergeht (Struve[3]).

Wolframsaures Quecksilberoxydul, Mercurowolframat, Hg_2WO_4. — Das Salz, welches durch wechselseitige Zersetzung als gelblicher, beim Trocknen dunkelgelb werdender Niederschlag erhalten wird, ist so wenig löslich, dass man das salpetersaure Queksilberoxydul zur quantitativen Bestimmung der Wolframsäure benutzen kann (Berzelius, 2. Abth., S. 1150).

Metawolframsaures Quecksilberoxydul, Mercurometawolframat, $Hg_2W_4O_{13} + 25H_2O$, entsteht als weisser, voluminöser Niederschlag auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu gelöstem metawolframsaurem Salze und wird beim Trocknen citronengelb[4]).

Wolframsaures Quecksilberoxyd, Mercuriwolframat. — Wird kochende Quecksilberchloridlösung mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von neutralem wolframsaurem Natrium vermischt, so fällt weisses zweidrittelsaures Salz, $3HgO, 2WO_3$, nieder. — Ein

---

[1]) J. pr. Chem. 40, 214. — [2]) Am. Chem. J. 3, 351. — [3]) Petersb. Akad. Bull. 12, 142. — [4]) Scheibler, J. pr. Chem. 83, 319.

anderthalbsaures Salz, $2 HgO, 3 WO_3$, scheidet sich ebenfalls als weisses Pulver aus, wenn man eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit wolframsaurem Natron fällt. Beide Salze hinterlassen beim Glühen Wolframsäure (Anthon).

Vanadinsaures Quecksilberoxydul und vanadinsaures Quecksilberoxyd, Mercuro- und Mercurivanadat, bilden gelbe Niederschläge, die durch Wechselzersetzung erhalten werden und wenig untersucht sind (Berzelius, Lehrbuch).

Tantalsaures Quecksilberoxydul, Mercurotantalat, $5 Hg_2O, 4 Ta_2O_5 + 5 H_2O$, bildet, durch Wechselzersetzung von frisch gelöstem salpetersaurem Quecksilberoxydul und tantalsaurem Natrium, $5 Na_2O, 4 Ta_2O_5$, erhalten, einen grünlich gelben, voluminösen Niederschlag, der bei 100^0 kastanienbraun wird (H. Rose[1]).

Quecksilber und Schwefel.

Es ist mit Sicherheit nur eine Verbindung von Schwefel und Quecksilber bekannt, das Einfach-Schwefelquecksilber, HgS. Die dem Oxydul entsprechende Verbindung, Hg_2S, ist zwar im Nachfolgenden mit angeführt, die Existenz derselben aber mindestens zweifelhaft.

Quecksilbersulfür.

Halbschwefelquecksilber.

Formel: Hg_2S. — Moleculargewicht = 432. — In 100: Hg = 92·6, S = 7·4.

Der schwarze Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in den Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze hervorgebracht wird, ist nach Berzelius und Brande[2]) dies Sulfid. Zur Darstellung desselben mittelst Schwefelwasserstoff wendet man nach den genannten Chemikern eine Auflösung von essigsaurem Quecksilberoxydul, nicht eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, an, da die freiwerdende Salpetersäure oxydirend wirkt. Am bequemsten ist es, eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine verdünnte Auflösung von Schwefelammonium oder Schwefelkalium zu tröpfeln. Auch aus Quecksilberchlorür und den genannten Sulfureten kann es erhalten werden.

Das so erhaltene Halb-Schwefelquecksilber ist getrocknet ein tiefschwarzes Pulver. Es zerfällt schon bei gelindem Erwärmen in Einfach-Schwefelquecksilber und Quecksilber, welches letztere in der Form zarter

---

[1]) Pogg. Ann. 102, 64. — [2]) Quart. J. of Sc. 18, 292.

Kügelchen beigemengt bleibt. In einer Retorte erhitzt, gibt es zuerst metallisches Quecksilber aus, dann sublimirt Zinnober (Berzelius).

Nach Barfoed[1]) ist dagegen der nach allen beschriebenen Methoden dargestellte Niederschlag ein Gemenge von Einfach-Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber. Auch der noch feuchte, aus Quecksilberchlorür und Schwefelwasserstoffwasser, aus essigsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxydul durch farbloses Schwefelammonium erhaltene Niederschlag ist ein solches Gemenge.

Quecksilbersulfid.

Einfach-Schwefelquecksilber.

Formel: HgS. — Moleculargewicht = 232. — In 100: Hg = 86·2, S = 13·8.

Das Einfach-Schwefelquecksilber ist im amorphen Zustande schwarz, im krystallisirten Zustande roth und stellt in diesem letzteren den schon seit den ältesten Zeiten bekannten Zinnober (*Cinnabaris*) dar.

Werden Quecksilber und Schwefel, in dem erforderlichen Verhältnisse, anhaltend verrieben oder geschüttelt, so erfolgt schon die chemische Vereinigung. — Erhitzt man Quecksilber und Schwefel (gewöhnlich nimmt man 6 Thle. Quecksilber auf 1 Thl. Schwefel), so findet die chemische Vereinigung unter schwacher Explosion statt. — Aus der Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes fällen Schwefelwasserstoff und lösliche Sulfide oder Sulfhydrate das Einfach-Schwefelquecksilber, und metallisches Quecksilber verwandelt sich zuerst in dasselbe, wenn man es mit löslichen Polysulfiden schüttelt, z. B. mit einer Schwefelleberlösung.

Das auf dem einen oder anderen dieser Wege bereitete Sulfid ist amorph und tritt als ein sammetschwarzes Pulver oder eine grauschwarze Masse auf. Hinreichend stark bei Ausschluss der Luft erhitzt, sublimirt es und verwandelt sich dabei in Zinnober. An der Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel und verdampft das Quecksilber. Mit alkalischen Basen oder deren Kohlensäuresalzen geglüht, verflüchtigt sich Quecksilber und es bleibt eine Schwefelleber zurück.

Den verdünnten Säuren widersteht das Sulfid hartnäckig; selbst von nur mässig verdünnten Salpetersäuren wird es so wenig angegriffen, dass man, für qualitative Untersuchungen, die anderen Schwefelmetalle, welche mit ihm zugleich gefällt wurden, durch Digestion mit solcher Säure davon trennen kann. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Sulfid, bei Digestion, unter Ausscheidung von Schwefel; kräftiger noch wirkt Königswasser darauf.

Von Natriumsulfhydrat wird das Sulfid sehr leicht gelöst, was die Bildung von löslichem Sulfosalze anzeigt. Schon Brunner[2]) hatte die Löslichkeit des Sulfids in einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium beobachtet und angegeben, dass die Lösung beim Verdampfen farblose Nadeln des Sulfosalzes, $K_2S, HgS + 5H_2O$, liefere, welche durch Wasser

[1]) J. pr. Chem. **93**, 230; Jahresber. f. Chem. 1864, 282. — [2]) Pogg. Ann. **15**, 596.

unter Abscheidung von schwarzem Quecksilbersulfid zersetzt würden. Nach späteren Untersuchungen von R. Weber[1]) können aber Kalium- und Natrium-Sulfohydrargyrat, sowohl in Lösung als auch im starren Zustande, nur bei Gegenwart von freiem Alkali bestehen. Uebergiesst man frisch gefälltes Quecksilbersulfid mit Alkalilauge und leitet nun Schwefelwasserstoffgas ein, so erfogt Lösung, setzt man aber das Einleiten zu lange fort, so scheidet sich Quecksilbersulfid aus. Aus der Lösung schiessen beim Verdampfen weisse Krystalle von der oben angegebenen Zusammensetzung an, die neben dem Sulfohydrargyrat auch Alkali enthalten und, wie die Lösung, durch Wasser zersetzt werden. Fällt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Schwefelammonium und fügt man dann Alkalilauge zu, so löst sich das Quecksilbersulfid ebenfalls. Die Lösung gibt beim Verdampfen erst Chlornatrium oder Chlorkalium, dann Krystalle von alkalihaltigem Sulfosalze. Nach R. Schneider[2]) verwandelt sich letzteres, mehrere Jahre unter Kalilösung aufbewahrt, in sechsseitige, perlglänzende, zuweilen hellolivengrüne Tafeln des Salzes $K_2S, 2HgS$.

Unter dem Namen *Aethiops mineralis* wird ein inniges Gemenge von amorphem Schwefelquecksilber mit Schwefel als Medicament benutzt. Man erhält das Präparat, nach den Vorschriften der meisten Pharmacopoeen, durch Zusammenreiben von gleichen Theilen Quecksilber und Schwefel bis zur Extinction des ersteren. Einige Pharmacopoeen geben ein anderes Verhältniss der Materialien an, so dass sich deshalb der Apotheker bei der Anfertigung des Präparats genau an die Vorschrift der Landespharmacopoe halten muss. Das Verreiben wird am besten, unter Befeuchtung mit Wasser, in einer Reibschale von Porcellan vorgenommen. Man bringt auch wohl, und zwar sehr zweckmässig, das Quecksilber und den Schwefel in eine starke Glasflasche und befestigt diese, eingepackt in Sägespäne, an einen Theil einer Maschine, welcher sich in rascher schüttelnder Bewegung befindet, z. B. an den Querbalken der Säge einer Sägemühle.

Der *Aethiops mineralis* muss ein zartes schwarzes oder grauschwarzes Pulver darstellen; vor dem Löthrohre erhitzt mit blauer Schwefelflamme brennen und sich vollständig verflüchtigen, ohne einen weissen Beschlag zu geben (Eisenmohr; *Aethiops antimonialis*, durch Verwechselung). Selbst mit der Loupe darf man nicht Quecksilberkügelchen in demselben wahrnehmen, denn bei anhaltendem Reiben des Quecksilbers mit Schwefel erfolgt chemische Vereinigung zu Sulfid. Dies beweist der Umstand, dass verdünnte Salpetersäure aus dem Präparate kein Quecksilber auflöst und dass bei Behandlung desselben mit Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel auflöst, das Sulfid, HgS, zurückbleibt.

Auch durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel lassen einige Pharmacopoeen den *Aethiops mineralis* bereiten, und *Aethiops mineralis via humida paratus* ist das aus Quecksilberoxydsalzlösungen oder aus Chloridlösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte schwarze, reine Quecksilbersulfid, HgS, (siehe oben).

Das krystallisirte Quecksilbersulfid, der Zinnober, findet sich in der Natur und ist, wie schon S. 1054 angegeben worden, das wichtigste

---

[1]) Pogg. Ann. **97**, 76; Chem. Centralbl. 1856, 251; C. Méhu, Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 321; Jahresber. f. Chem. 1876, 282. — [2]) Pogg. Ann. **127**, 488.

Quecksilbererz. Er kommt bisweilen in ausgezeichneten, cochenillerothen, durchsichtigen, rhomboëdrischen Krystallen von grosser Reinheit vor, deren specifisches Gewicht 8·1 ist. Der Zinnober ist nicht unzersetzt flüchtig, da seine Dampfdichte nach Mitscherlich[1]) bei 669° = 5·9, nach V. Meyer und C. Meyer[2]) bei 1560° = 5·39 ist, während die Formel HgS die Dampfdichte 8·01, eine Mischung von Quecksilber- und Schwefeldampf ($Hg + Hg + S_2$) 5·34 verlangt. Am Lichte wird der Zinnober dunkel und und zuletzt schwarz, besonders durch Gehalt an freiem Quecksilber.

Der grösste Theil des in den Handel gebrachten Zinnobers wird durch Sublimation des amorphen Schwefelquecksilbers dargestellt. In Idria, wo beträchtliche Mengen von Zinnober auf diesem Wege bereitet werden, operirt man auf folgende Weise. Man schüttet Quecksilber und gepulverten Schwefel in kleine Fässer, welche im Innern hervorspringende Leisten haben, und welche durch ein Mühlwerk um ihre Axe gedreht werden. In jedes Fass bringt man auf 42 Pfund Quecksilber 8 Pfund Schwefel, also etwas mehr, als der Rechnung nach zur Umwandlung in das Sulfid HgS erforderlich ist. Während des Winters lässt man die Fässer drei Stunden, während des Sommers zwei Stunden umgehen, um eine sehr innige Mischung, zum Theil schon chemische Verbindung, zu bewerkstelligen. Von dem so entstandenen kaffeebraunen Pulver werden 100 Pfund in gusseiserne Sublimirkolben geschüttet und darin, nachdem ein eiserner Helm aufgesetzt worden ist, gelinde erhitzt, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, den Ueberschuss von Schwefel abzudampfen und die chemische Vereinigung des Quecksilbers mit dem Schwefel, welche unter einer Art von Explosion erfolgt, herbeizuführen. Die eisernen Gefässe überziehen sich sehr bald mit einer Kruste Schwefeleisen, welche dann die fernere Einwirkung des Eisens auf das Schwefelquecksilber hindert. Nachdem die chemische Vereinigung stattgefunden hat, werden die eisernen Helme entfernt, nach dem Auflockern der Masse irdene Helme aufgesetzt und Vorlagen angelegt; dann wird Sublimationshitze gegeben. Nach beendeter Sublimation und nach dem Erkalten des Apparates nimmt man den Helm ab, zerschlägt ihn und sondert den reinen Zinnober von dem minder rein gefärbten Antheile ab, welcher bei der nächsten Sublimation als Zusatz angewandt wird (Wehrle[3]). — Bei dem Versuche zur Darstellung des Zinnobers durch Sublimation im Kleinen, wird das durch Erhitzen von 1 Thl. Schwefel mit 6 Thln. Quecksilber bereitete schwarze Sulfid in einer Kochflasche oder in einem kleinen Kolben der Sublimation unterworfen. — Als Nebenproduct gewinnt man Zinnober bei der Darstellung von Antimonchlorid (*Cinnabaris Antimonii*, 2. Abth., S. 553).

Der durch Sublimation erhaltene Zinnober stellt eine dunkelrothe, strahlig krystallinische Masse dar. In diesem Zustande kommt indess der Zinnober nicht gewöhnlich in den Handel, er wird meist sogleich in den Anstalten, wo man ihn bereitet, höchst fein präparirt, weil die bei weitem grösste Menge desselben als Malerfarbe Anwendung erleidet und weil die ausgezeichnete rothe Farbe nur bei höchst feiner Zertheilung zum Vorschein kommt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 12, 168. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1118. — [3]) Baumgärtner, Zeitschr. f. Phys. und verwandte Wissenschaft. 2, 27; vergl. auch Huyot im Chem. Centralbl. 1855, 446.

In Idria wird der Stückzinnober, nach dem Zerklopfen, mit Wasser zwischen Steinen gemahlen, welche den gewöhnlichen Mühlsteinen gleichen. Je länger man das Mahlen fortsetzt, desto feiner und heller wird der Zinnober. Man rührt den gewonnenen Zinnoberbrei zuerst mit kaltem Wasser an und übergiesst ihn dann, wenn dies abgelassen ist, mit heissem Wasser. Den Zinnober, welchen man 40 Stuuden gemahlen hat, übergiesst man mit heisser Lauge, und den, welchen man 30 Stunden gemahlen hat, kocht man eine Viertelstunde lang damit, wonach er zu wiederholten Malen mit heissem und kaltem Wasser gewaschen und dann in Schüsseln auf eisernen Platten, unter welche der Zug von den Sublimirgefässen geht, getrocknet wird. Die vollständige Entfernung des freien Schwefels ist für manche Verwendungen des Zinnobers von Wichtigkeit (siehe unten).

Es muss bemerkt werden, dass der in den Handel kommende präparirte Zinnober hinsichtlich des Farbentons und des Feuers sehr verschieden ist. Diese Verschiedenheit wird nicht durch die mehr oder minder feine Zertheilung allein bewirkt, sondern Beschaffenheit der Materialien, Methode der Darstellung und, vielleicht hauptsächlich, Behandlung mit gewissen Agentien sind die Ursache davon. Der fast carminrothe chinesische Zinnober ist wegen der Schönheit seiner Farbe besonders gesucht.

Nach den Angaben Einiger soll die Farbe des Zinnobers erhöht werden, wenn man ihn in gemahlenem Zustande mehrere Monate lang an einem dunklen Orte, mit Wasser oder sehr verdünnter Salpetersäure übergossen, unter öfterem Umrühren stehen lässt.

Die Schönheit des chinesischen Zinnobers wurde vor einigen Jahren einem Gehalte an Schwefelantimon zugeschrieben, was sich indess als unbegründet erwiesen hat. Sublimirt man indess den Zinnober mit Zusatz von einem Procent Schwefelantimon, so resultirt ein stahlgrauer, nach dem Pulvern braunrother Zinnober, der fein gerieben, wiederholt mit Schwefelleberlösung gekocht und dann, nach völligem Auswaschen, mit Salzsäure digerirt, nach Wehrle[1]) ganz dem chinesischen Zinnober gleicht und kein Schwefelantimon enthält.

Auch auf nassem Wege kann Zinnober, und zwar von ausgezeichneter Schönheit, erhalten werden. Lässt man nämlich amorphes Schwefelquecksilber mit der Auflösung eines Alkalimetallsulfids in Berührung, so entsteht, bei gewöhnlicher Temperatur in längerer Zeit, bei erhöhter Temperatur in kürzerer Zeit, Zinnober, das heisst, so verwandelt sich das amorphe Sulfid in krystallisirtes Sulfid.

Zur Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege sind, besonders in neuerer Zeit, viele Vorschriften gegeben worden. Nach Martius[2]) wird ein Gemenge aus 1 Thl. Schwefelblumen und 7 Thln. Quecksilber in einem starken gläsernen Gefässe mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelleberlösung übergossen, und das Gefäss, welches nicht völlig angefüllt sein darf, zwischen Sägespänen eingepackt, an den oberen Balken der Säge einer Sägemühle befestigt, wobei durch das beständige Schütteln binnen 2 bis 3 Tagen der schönste Zinnober gebildet ist. — Nach Brunner[3]) verreibt man 300 Thle. Quecksilber mit 114 Thln. Schwefel bis zum Verschwinden der Quecksilberkügelchen, setzt dem Gemenge alsdann

---

[1]) A. a. O. — [2]) Kastner, Archiv **10**, 497. — [3]) Pogg. Ann. **15**, 593.

eine Auflösung von 75 Thln. Aetzkali in 400 bis 450 Thln. Wasser, oder eine entsprechende Menge von Kalilauge und Wasser nach und nach zu, erwärmt auf 45° C. (nach Girardin 50 bis 55° C.) und erhält diese Temperatur möglichst gleichförmig, ohne sie zu überschreiten. Anfangs muss immer gerieben werden, später nur von Zeit zu Zeit. Das verdunstete Wasser ist zu ersetzen und ganz besonders ist eine, sich etwa zeigende, gallertartige Beschaffenheit der Masse sofort durch Zusatz von Wasser aufzuheben. Nach einigen Stunden fängt die schwarze Farbe an sich zu vermindern, und oft tritt die rothe Farbe mit Schnelligkeit hervor; man digerirt, bis sich das schönste Scharlachroth zeigt. Nach 8 bis 12 Stunden, bei grösseren Mengen erst in längerer Zeit, ist der Process beendet. Nach dem Abwaschen wird der entstandene Zinnober von dem dabei befindlichen metallischen Quecksilber abgeschlemmt. Andere Chemiker geben andere Verhältnisse der Materialien. Firmenich[1]) erhitzt ein Gemisch von 5 kg Quecksilber, 2 kg Schwefel und 4·5 Liter einer Lösung von Kaliumpentasulfid (aus 20 K_2SO_4 durch Kohle reducirt, 3·5 Thln. Wasser und 15 Thln. Schwefel erhalten) im Wasserbade in starken verstopften Flaschen unter Umschütteln und lässt, wenn sich nach 3 bis 4 Stunden ein braunes Pulver abgesetzt hat, langsam auf 50° erkalten. Bei dieser Temperatur digerirt man einige Tage, bis das Product die richtige Farbe angenommen hat, wäscht mit Natronlauge zur Entfernung von überschüssigem Schwefel, dann mit Wasser und trocknet bei 60°. — Nach Liebig[2]) entsteht sehr schöner Zinnober durch Digestion von frisch gefälltem, weissem Präcipitat mit einer Auflösung von Ammoniumpolysulfid, das heisst von mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium. O. Hausmann[3]) lässt Natriumhyposulfid auf den weissen Präcipitat (Mercurichloramid) einwirken. Eine Sublimatlösung wird in überschüssiges, verdünntes Ammoniak gegossen und dann unter öfterem Umrühren etwas mehr einer concentrirten Natriumhyposulfidlösung hinzugefügt, als zur vollständigen Lösung des Präcipitats erforderlich ist. Beim Erhitzen, das bis zur dünnen Breiconsistenz fortgesetzt wird, beginnt die Ausscheidung des Zinnobers. Bei 50 bis 60° entsteht ein helleres Präparat als bei 90 bis 100°, der schönste Zinnober wurde bei 70 bis 80° erhalten.

Die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege ist Folge der allmäligen Verwandlung des schwarzen amorphen Sulfids, welches immer zuerst entsteht, in rothes krystallinisches Sulfid. Die Krystallisation wird durch die Auflöslichkeit des schwarzen Sulfids in den alkalischen Sulfiden begünstigt (siehe oben S. 1119). Lässt man das schwarze Sulfid, mit *Liquor Beguini* (Ammoniumpolysulfid) übergossen, längere Zeit stehen, so geht dasselbe in kleine, spiessige Krystalle von Zinnober über. Berzelius unterschied das schwarze und rothe Quecksilbersulfid als verschiedene isomere Modificationen.

Der Zinnober wird beim Erhitzen dunkler, fast schwarz; steigert man bei der Erhitzung die Temperatur nicht bis zur Sublimation, so kehrt beim Erkalten die rothe Farbe zurück; im anderen Falle erhält sich die dunkle Farbe, oder wenn man feingepulverten, noch besser auf nassem Wege bereiteten Zinnober in einer Glasröhre bis zur Sublimation

---

[1]) Dingl. pol. J. **172**, 370. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **5**, 289 u. **7**, 49. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1746.

erhitzt und diese dann schnell in kaltes Wasser taucht, so zeigt sich derselbe fast völlig in schwarzes Sulfid umgewandelt (Fuchs[1]).

Auch durch Licht wird, wie schon oben gesagt, der Zinnober dunkler und kann dadurch völlig in schwarzes Sulfid übergehen. Nach Heumann[2]) tritt die Schwärzung bei dem auf nassem Wege bereiteten Zinnober viel schneller ein, wie bei dem sublimirten, besonders unter einer alkalischen Flüssigkeit. Um diese Erscheinung in der Vorlesung zu demonstriren, stellt man nach Heumann zwei Glascylinder so in einander, dass nur ein enger, ringförmiger Raum zwischen ihnen bleibt, füllt diesen mit frisch bereitetem, durch Schütteln von Quecksilber mit hochgelbem Schwefelammonium erhaltenem Zinnober an, der im Dunkeln ausgewaschen, jedoch noch nicht getrocknet war, und giesst concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzu. Auf die äussere Fläche des weiteren Cylinders klebt man schwarze Papierstreifen und stellt das Ganze einige Minuten in die Sonne oder in einen mittelst eines Spiegels in den Vorlesungssaal reflectirten Sonnenstrahl. Nach dem Entfernen der Papierstreifen findet man die bedeckt gewesenen Stellen noch schön roth, während der vom Licht getroffene Zinnober eine braune Farbe angenommen hat. Unter verdünnter Salpetersäure tritt die Schwärzung gar nicht, unter reinem Wasser nur sehr langsam ein.

Das chemische Verhalten des Zinnobers ist im Allgemeinen das des schwarzen Quecksilbersulfids (S. 1119), er zeigt sich nur den Auflösungsmitteln noch schwieriger zugänglich. Er wird nur durch anhaltende Digestion mit Königswasser zersetzt, von Natriumsulfhydrat aber sehr leicht gelöst. Uebergiesst man Zinnober mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber, so färbt er sich fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und ein ammoniakalisches Quecksilbersalz entstehen. Man kann diese Reaction als Erkennungsmittel des Zinnobers in rother Farbe benutzen (Bolley[3]).

Auch durch Kupferpulver bei Gegenwart von Wasser wird der Zinnober beim Erhitzen zersetzt, indem metallisches Quecksilber, Schwefelkupfer und schwarzes Schwefelquecksilber entstehen. Noch energischer als durch Kupferpulver erfolgt die Zersetzung durch Zinkstaub und auch durch nascirenden Wasserstoff (Heumann[4]).

Die Reinheit des präparirten Zinnobers, welcher, wie schon erwähnt, vorzugsweise als Farbe benutzt wird, so namentlich auch bei der Fabrikation von rothem Siegellack und beim rothen Druck, aber auch in einige ältere Medicamente eingeht, ist leicht zu ermitteln. Im Platinlöffel und auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, muss er sich vollständig verflüchtigen (Mennige, Ziegelmehl, Eisenoxyd, Chromroth). Mit Salpetersäure übergossen, darf er nicht braun werden (Mennige). Enthält er freien Schwefel, so färbt er im angefeuchteten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, Kupfer und Messing dunkler, unter Bildung von Schwefelkupfer, und wird dadurch selbst auch dunkler und missfarbig. Er ist dann ungeeignet zum Rothdruck mit Kupferplatten oder zum Malen mittelst Messingschablonen (Spielkarten). Durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium lässt

---

[1]) Pogg. Ann. **31**, 581. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 750. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 239. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 752, 1388 und 1486; Dingl. pol. J. **214**, 302.

sich der freie Schwefel entfernen und das Gelbwerden einer solchen Lösung beim Erhitzen mit Zinnober ist auch das Anzeichen von freiem Schwefel (Karmarsch[1]). Nach Heumann erfolgt die Färbung durch die Wirkung des Kupfers auf den reinen Zinnober, so dass also das Ausziehen mit kohlensaurem Alkali ziemlich nutzlos ist.

Schwefelquecksilber und Kupferchlorür.

Kocht man rothes oder schwarzes Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Kupferchlorid, so tritt nach Heumann[2]) zunächst keine Einwirkung ein, setzt man jedoch concentrirte Salzsäure hinzu, so entsteht sogleich ein schön orangegelbes Pulver, während die Flüssigkeit von gebildetem Kupferchlorür eine dunkle Farbe annimmt. Der gelbe Niederschlag besteht nach Entfernung beigemengten Schwefels durch Schwefelkohlenstoff aus einer Verbindung von der Zusammensetzung $2\,HgS, Cu_2Cl_2$ und entsteht nach der Gleichung:



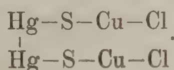
$$3\,HgS + 2\,CuCl_2 = 2\,HgS, Cu_2Cl_2 + HgCl_2 + S.$$

Das Kupferchlorür bildet sich wahrscheinlich zum Theil durch eine anderweitige Umsetzung nach der Gleichung:



$$HgS + 2\,CuCl_2 = HgCl_2 + Cu_2Cl_2 + S,$$

zum Theil durch secundäre Wirkung von überschüssigem Kupferchlorid auf den schon fertig gebildeten Körper. Beim Kochen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure geht Kupferchlorür und Quecksilberchlorid in Lösung unter geringer Entwickelung von Schwefelwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure ist selbst bei Siedhitze ohne Wirkung, kochende, concentrirte Schwefelsäure bildet unter Entwickelung von Salzsäure und schwefliger Säure eine Verbindung von Quecksilbersulfat mit Schwefelquecksilber. Natriumhydrat färbt die gelbe Verbindung tief schwarz, indem Chlornatrium, Quecksilbersulfid und Kupferoxydul entstehen. Die Constitution der Verbindung ist wahrscheinlich:



$$\begin{array}{l} Hg-S-Cu-Cl \\ | \\ Hg-S-Cu-Cl \end{array}.$$

Schwefelquecksilber und Quecksilbersalze.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Quecksilbersalzes, so entsteht nicht direct Schwefelquecksilber, sondern es bilden sich meist hellgefärbte Verbindungen desselben mit unverändertem Quecksilbersalz, die erst durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoff in reines, schwarzes Schwefelquecksilber übergehen.

Schwefelquecksilber und Quecksilberchlorid, Quecksilbersulfochlorid, $2\,HgS, HgCl_2$ oder vielleicht $Hg\langle{}^{S-Hg-Cl}_{S-Hg-Cl}$. Die Verbin-

[1]) Pharm. Centralbl. f. 1855, 300. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1390.

dung entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Quecksilberchloridlösung als weisser Niederschlag, der durch fortgesetztes Einleiten in schwarzes Schwefelquecksilber übergeht. Er bildet sich auch, wenn man frisch gefälltes, noch feuchtes Schwefelquecksilber mit einer Lösung einer genügenden Menge von Quecksilberchlorid kocht (H. Rose[1]), oder eine Lösung von Schwefelquecksilber in essigsaurem Quecksilberoxyd mit Salzsäure oder einem löslichen Chlormetall versetzt (Palm[2]).

Die Verbindung kann auch auf trocknem Wege, wie Schneider[3]) fand, erhalten werden, wenn man schwarzes oder rothes Schwefelquecksilber mit der 8- bis 10fachen Menge Quecksilberchlorid in zugeschmolzenen Glasröhren bis zum Flüssigwerden erhitzt. Die gelblich braune Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten perlgrau emailartig. Nach dem Behandeln der Masse mit kochendem Wasser bleibt die Verbindung als schmutzig weisses, deutlich krystallinisches Pulver zurück. Bei langsamem Erhitzen zerfällt die Verbindung in Zinnober und Quecksilberchlorid, bei raschem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unverändert. Kali oder Natron wirken leicht unter Schwärzung und Abgabe von Chlor, die kohlensauren Alkalien nur langsam ein. Chlor bildet Quecksilberchlorid und Chlorschwefel.

Die von Palm[4]) gemachten Angaben über rothe Additionsproducte von Zinnober und Quecksilbersalzen haben sich als irrig erwiesen, es entstehen auch so nur weisse Verbindungen (Heumann[5]). Barfoed[6]) will durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber in der Wärme eine chromgelbe Verbindung, $5\,HgCl_2, 12\,HgS$, erhalten haben, von der er annimmt, dass sie ein Gemisch von $2\,HgS, HgCl_2$ mit $3\,HgS, HgCl_2$ sei.

Schwefelquecksilber und Quecksilberbromid, Quecksilbersulfobromid, $2\,HgS, HgBr_2$. Die Verbindung wird ganz so wie die vorhergehende als gelblich weisses Pulver erhalten, zerfällt beim Erhitzen in Bromid und Zinnober, wird von Alkalien langsam geschwärzt und selbst nicht durch kochende Salpetersäure oder kochende concentrirte Schwefelsäure zersetzt oder gelöst.

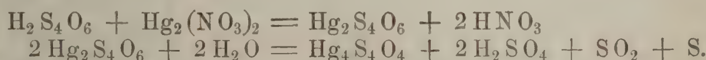
Schwefelquecksilber und Quecksilberjodid, Quecksilbersulfojodid, HgS, HgJ oder $JHg{-}S{-}HgJ$, entsteht beim Digeriren von Quecksilberjodid mit einer zur völligen Zersetzung ungenügenden Menge von Schwefelwasserstoff als gelbes Pulver, das von dem unveränderten Jodide abgeschlemmt werden kann (H. Rose). Rammelsberg[7]) erhielt es durch Fällen einer Lösung von Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid in Salzsäure durch wenig Schwefelwasserstoff, Kekulé durch Verdünnen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Wasserstoffquecksilberjodid. Palm[8]) gibt an, durch Fällen einer Lösung von Schwefelquecksilber in essigsaurem Quecksilberoxyd durch Jodwasserstoffsäure oder Jodalkalimetalle einen gelbrothen Niederschlag von der Zusammensetzung $2\,HgS, HgJ_2$ erhalten zu haben.

---

[1]) Pogg. Ann. **13**, 59. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. **1**, 120, 149; Chem. Centralbl. 1863, 120. — [3]) Pogg. Ann. **115**, 167. — [4]) Russ. Zeitschr. Pharm. **1**, 188; Chem. Centralbl. 1863, 122. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1486. — [6]) J. pr. Chem. **93**, 230. — [7]) Pogg. Ann. **48**, 175. — [8]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1862, 149; Chem. Centralbl. 1863, 121.

Schwefelquecksilber und Quecksilberfluorid, Quecksilbersulfofluorid, $2\,HgS, HgFl_2$, bildet sich durch Einleiten einer ungenügenden Menge Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Quecksilberfluorid oder Quecksilberoxyfluorid in wässeriger Flusssäure als weisser Niederschlag (H. Rose).

Schwefelquecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxyd. — Leitet man in eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure eine nicht hinreichende Menge von Schwefelwasserstoff, so entsteht ein weisser, beim Trocknen gelblich werdender Niederschlag, der nach Jacobson[1]) die Zusammensetzung $HgSO_4, HgO, HgS$ besitzt. Versetzt man eine Lösung von frisch gefälltem Schwefelquecksilber in wässerigem esssigsaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Alkalien, so entsteht ein weisser Niederschlag, der die Zusammensetzung $2\,HgSO_4, HgS$ besitzt (Palm[2]), und behandelt man Zinnober in der Wärme mit Schwefelsäure, so entsteht die Verbindung $HgSO_4, HgS$ (Palm[3]). Behandelt man ferner die Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber mit Schwefelsäure oder unterwirft man dies Salz der trocknen Destillation, so bildet sich das Salz $HgSO_4, 2\,HgS$ als weisses Pulver resp. Sublimat, das mit kaltem Wasser gewaschen wird [Barfoed[4]), F. Kessler[5])]. Eine Verbindung endlich, $HgSO_4, 3\,HgS$, bildet sich, wenn man in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul Tetrathionsäure giesst und den erhaltenen Niederschlag zur Entfernung von freiem Schwefel mit Schwefelkohlenstoff wäscht [Spring[6]), Wackenroder[7])]. Die Reaction erfolgt wahrscheinlich nach den Gleichungen:

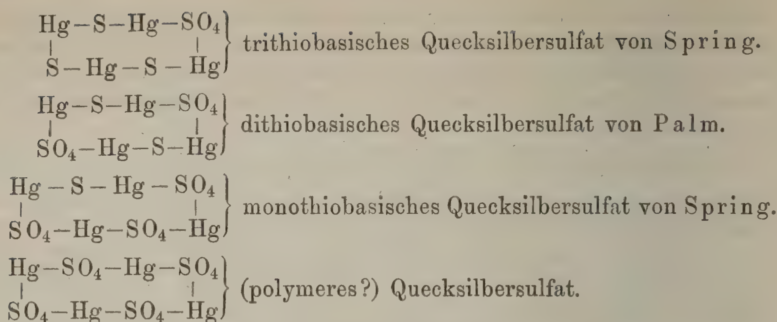


$$H_2S_4O_6 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2S_4O_6 + 2\,HNO_3$$
$$2\,Hg_2S_4O_6 + 2\,H_2O = Hg_4S_4O_4 + 2\,H_2SO_4 + SO_2 + S.$$

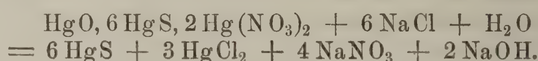
Die Verbindung ist rein gelb, unlöslich in Wasser, am Lichte, sowie beim Erhitzen bis 120° beständig; schliesst sie dagegen auch nur eine Spur Tetrathionsäure ein, so zersetzt sie sich schon am Lichte oder bei 50° in schwarzes Quecksilbersulfid. Das specifische Gewicht ist 6·4159 bei 20°. Die Verbindung (welche Spring als trithiobasisches Quecksilbersulfat bezeichnet) wird von Königswasser oder bromhaltiger Salzsäure leicht gelöst und durch Salpetersäure in einen weissen Körper von der Zusammensetzung $(HgSO_4)_3, HgS$ (monothiobasisches Quecksilbertrisulfat) übergeführt. Durch alle basisch reagirenden Körper, durch Jodüre sowie durch Schwefelwasserstoff oder Baryumnitrat wird die Verbindung $HgSO_4, 3\,HgS$ in schwarzes Schwefelquecksilber, durch Kochen mit Wasser in das Oxysulfid, $HgO, 3\,HgS$, übergeführt, welches durch Salzsäure schwarz wird. Spring leitet die beschriebenen schwefelbasischen Quecksilbersulfate von einem polymeren Schwefelquecksilber, $(HgS)_4$ oder $\begin{array}{l} Hg-S-Hg-S \\ | \qquad\qquad\quad | \\ Hg-S-Hg-S \end{array}$, in der Weise ab, dass ein Schwefelatom nach dem anderen in die (zweiatomige) Gruppe SO_4 übergeht:

---

[1]) Pogg. Ann. 68, 410. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1862, 149. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1862, 220. — [4]) Jahresber. f. Chem. 1864, 282. — [5]) Ann. phys. [2] 6, 615. — [6]) Ann. Chem. 199, 116. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 60, 190.



Schwefelquecksilber und salpetersaures Quecksilber, $Hg(NO_3)_2, 2HgS$, entsteht als weisser Niederschlag, wenn man eine unzureichende Menge von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd leitet, wenn man frisch gefälltes Schwefelquecksilber mit wässerigem salpetersaurem Quecksilberoxyd digerirt oder die Lösung von Schwefelquecksilber in essigsaurem Quecksilberoxyd mit Salpetersäure oder salpetersaurem Alkali fällt, und bildet ein weisses, sehr beständiges Pulver. Auch bildet es sich durch Behandeln des durch Schwefelwasserstoff aus Quecksilberoxydulsalzen entstehenden Niederschlages mit Salpetersäure (H. Rose, Barfoed, Palm). Erhitzt man Schwefelquecksilber mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 im zugeschmolzenen Glasrohre auf 120°, so erhält man nach Fr. Gramp [1]) eine von der eben beschriebenen ganz verschiedene Verbindung, $HgO, 6HgS, 2Hg(NO_3)_2 + 12H_2O$. Dieselbe bildet eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser und Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewichte nicht löslich ist, sich beim Erhitzen gelb färbt, schmilzt und sich dann vollständig verflüchtigt. Kalilauge wirkt zersetzend und durch Kochen mit concentrirter Kochsalzlösung bildet sich Schwefelquecksilber und Quecksilberchlorid:



$$HgO, 6HgS, 2Hg(NO_3)_2 + 6NaCl + H_2O$$
$$= 6HgS + 3HgCl_2 + 4NaNO_3 + 2NaOH.$$

Quecksilber und Selen.

Das Selenquecksilber, $HgSe$, kommt sparsam in der Natur vor (Tiemannit) und begleitet nicht selten das Selenblei. Dieses Seleniet, und nicht, wie Little [2]) angibt, Hg_2Se, ist es auch, das beim Erhitzen von Quecksilber und Selen entsteht (Uelsmann [3]). Durch anhaltendes Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von Quecksilberchlorid wird

[1]) J. pr. Chem. [2] **14**, 299. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 211. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **116**, 126.

es als schwarzer Niederschlag erhalten (siehe Quecksilberchloroseleniet). Es sublimirt beim Erhitzen zu einer grauen, metallglänzenden, krystallinischen Masse, die den Lösungsmitteln hartnäckig widersteht. Beim Erhitzen des Selenschlammes der Schwefelsäurekammern erhält man dies Sublimat. Das künstlich dargestellte Selenquecksilber hat das specifische Gewicht 8·877, das natürliche 7·1 bis 7·4.

Selenquecksilber und Quecksilberoxyd, 2 HgSe, HgO, bildet sich beim Behandeln der folgenden Verbindung mit Aetznatron als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen ein Sublimat von krystallinischem Selenquecksilber und metallischem Quecksilber giebt (Uelsmann).

Selenquecksilber und Quecksilberchlorid, Quecksilberchloroseleniet, 2 HgSe, $HgCl_2$, wird als weisser Niederschlag durch Einleiten von Selenwasserstoff oder Zusatz von Selenkalium zu überschüssiger Sublimatlösung als weisser Niederschlag erhalten, der gegen Säuren sehr beständig ist (Uelsmann[1]).

Quecksilber und Stickstoff.

Stickstoffquecksilber.

Trimercuramin.

Formel: Hg_3N_2. — In 100: Hg = 95·5, N = 4·5.

Das Stickstoffquecksilber ist zuerst von Plantamour[2]) im isolirten Zustande dargestellt worden. Man leitet nach demselben trocknes Ammoniakgas in der Kälte über gelbes, also gefälltes, Quecksilberoxyd, bis es damit vollkommen gesättigt ist, und erhitzt dann die entstandene Verbindung, unter fortwährendem Hinüberleiten von Ammoniakgas, auf 150° C., so lange sich noch Wasser bildet. Das Product besteht aus Stickstoffquecksilber, gemengt mit etwas Quecksilberoxydul, das durch verdünnte reine Salpetersäure ausgezogen werden kann. — Hirzel[3]) gibt an, dass für die Darstellung des Stickstoffquecksilbers das gelbe Quecksilberoxyd bei höchstens 40 bis 50° C. getrocknet sein dürfe, und dass dann eine Temperatur von 100° C. ausreiche, um es in trocknem Ammoniakgase in Stickstoffquecksilber zu verwandeln. Verdünnte Salpetersäure könne nicht zur Befreiung von Quecksilberoxydul dienen, da diese Säure die Verbindung in ein weisses Pulver verwandelt.

Das Stickstoffquecksilber ist ein braunes Pulver. Es ist sehr explosiv, ähnlich wie Jodstickstoff, indess weniger gefährlich zu handhaben, da eine höhere Temperatur und ein stärkerer Druck erforderlich sind, um die Explosion herbeizuführen. Lässt man es durch Erhitzen auf einem Eisenbleche detoniren, so entsteht eine Vertiefung oder ein Loch. Erhitzt

---

[1]) Selenverbindungen, Göttingen 1860, 31; Jahresber. f. Chem. 1860, 92. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 40, 115. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1852, 419.

man eine sehr kleine Menge über der Weingeistlampe auf einer Karte oder auf Papier, so wird dieses durchschlagen, ehe das Papier gelb wird. Durch den Schlag eines Hammers erfolgt heftige Detonation. Die Zersetzung ist von Lichtentwickelung begleitet; das Licht ist weiss, am Rande bläulichroth.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf das Stickstoffquecksilber, in der Wärme findet Zersetzung statt. Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich damit so stark, dass Explosion erfolgt. Concentrirte Salpetersäure gibt damit salpetersaures Ammonium und salpetersaures Quecksilberoxyd, Salzsäure gibt Quecksilberchlorid und Salmiak. Innig mit Kalihydrat gemengt und erhitzt, liefert es Ammoniak und ein Sublimat von Quecksilber (Plantamour).

Nach Hirzel (a. a. O.) wird das Stickstoffquecksilber schon durch Licht und Feuchtigkeit der Luft allmälig zersetzt. In Wasser verwandelt es sich in 24 Stunden in ein weisses Pulver. Concentrirte Kalilauge verwandelt es in der Kälte langsam, beim Kochen rascher in ein gelbes Pulver, wässeriges Ammoniak langsam in ein gelblich weisses, kohlensaures Ammonium in ein erst gelbes, dann weisses Pulver. Concentrirte Salpetersäure färbt es anfangs gelb, dann weiss, ohne dass Quecksilber in Lösung geht; verdünnte Salpetersäure macht es weiss. Concentrirte Salzsäure gibt damit unter Zischen ein weisses, beim Erwärmen völlig lösliches Pulver.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

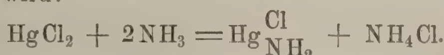
Literatur: C. G. Mitscherlich, Pogg. Ann. **9**, 387; **16**, 41. — H. Rose, Pogg. Ann. **20**, 161. — Kane, Ann. chim. phys. **72**, 215. — Millon, Ann. chim. phys. [3] **18**, 392. — E. Mitscherlich, J. pr. Chem. **19**, 453. — Ullgren, Pogg. Ann. **42**, 395. — Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 170; **55**, 248. — Plantamour, Ann. Chem. Pharm. **40**, 115. — Krug, Arch. Pharm. [2] **42**, 1. — Hirzel, Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen, Leipzig 1852; Jahresber. f. Chem. 1852, 419; 1853, 381. — J. Nessler, Verhalten des Jodquecksilbers und der Quecksilberverbindungen zu Ammoniak, Freiburg 1856; Jahresber. f. Chem. 1856, 409. — Schmieder, J. pr. Chem. **75**, 147. — Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **97**, 19. — A. W. Hofmann, Handwörterbuch d. Chem. 2. Aufl., Braunschweig 1858, **2**, 751. — Weyl, Pogg. Ann. **121**, 601; **123**, 350; **131**, 539. — Gerresheim, Ann. Chem. **195**, 373.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd, auf Haloidsalze und Sauerstoffsalze des Quecksilbers, sowie durch Einwirkung von Ammoniumsalzen auf Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalze, entstehen Verbindungen, welche zur Gruppe der sogenannten ammoniakalischen Metallverbindungen gehören. (Vergl. bei Chrom, 2. Abth., S. 1095.)

In einem Theile dieser Quecksilberverbindungen finden sich Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse wie im Ammoniak, nämlich in dem Atomverhältnisse von 1 : 3. Diese Verbindungen können begreiflich als Verbindungen von Ammoniak, NH_3, mit den betreffenden Quecksilberverbindungen betrachtet werden.

In einem anderen Theile dieser Verbindungen kommen aber Stickstoff und Wasserstoff nicht in dem Verhältnisse wie im Ammoniak vor; dieselben lassen sich daher nicht als Ammoniakverbindungen betrachten. Dadurch unterscheiden sie sich sehr wesentlich von den ersteren Verbindungen und von den ammoniakalischen Chromverbindungen.

Es war Kane, welcher zuerst in dem durch Ammoniakflüssigkeit in Quecksilberchloridlösung entstehenden Niederschlage, dem sogenannten unschmelzbaren weissen Präcipitate (siehe unten), Stickstoff und Wasserstoff in dem Atomverhältnisse von 1 : 2 fand, also in dem Verhältnisse wie in der Amidgruppe NH_2. Kane nahm deshalb in dem fraglichen Niederschlage Amidquecksilber an: $-HgNH_2$ (Quecksilberamidid), dessen Bildung unter den angegebenen Verhältnissen durch die folgende Gleichung veranschaulicht wird:



$$HgCl_2 + 2NH_3 = Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH_2} + NH_4Cl.$$

Beim Zusammentreffen von Quecksilberchlorid und Ammoniak verbindet sich hiernach 1 Atom Chlor des Chlorids mit 1 Atom Wasserstoff von 1 Mol. Ammoniak zu Salzsäure, welche mit einem anderen Molecüle Ammoniak Chlorammonium, NH_4Cl, gibt, während die von dem ersten Ammoniakmolecüle übrig gebliebene Amidgruppe, NH_2, sich mit dem Reste des Quecksilberchlorids $HgCl_2$ zu $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH_2}$, zu dem weissen Präcipitate vereinigt.

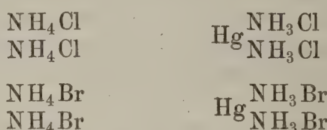
Kane's Amid-Theorie hatte lange Zeit hindurch ausschliessliche Geltung, und wurde nicht allein auf diejenigen ammoniakalischen Quecksilberverbindungen angewandt, in denen sich Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse wie in dem Amid finden, sondern auch auf die Verbindungen, worin Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse wie im Ammoniak vorkommen. Man kann nämlich auch bei den letzteren stets annehmen, dass 1 Atom Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxyds oder mit 1 Atom Chlor von 1 Mol. Quecksilberoxyd verbunden ist. Die Formel $HgO + NH_3$ lässt sich z. B. schreiben $NH_2.Hg.OH$, die Formel $HgSO_4, 2NH_3$ ist $= NH_2.Hg.O.SO_2ONH_4$. Auf diese Weise vermag man zu erklären, weshalb sich Verbindungen, worin sich Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse wie im Ammoniak finden, doch nicht Ammoniak enthalten oder doch nicht allen Stickstoff als Ammoniak enthalten, weshalb dieselben mit stärkeren Basen nicht Ammoniak, oder nicht allen Stickstoff als Ammoniak entwickeln. Namentlich Millon[1]) und Schrötter[2]) vertheidigten Kane's Ansicht.

Die Ansicht Graham's, dass der Wasserstoff des Ammoniums, NH_4, durch Metalle vertreten werden könne, wurde zuerst von Hofmann, dann von Weltzien, von Schmieder und von Nessler auf die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen angewandt. Die Verbindungen enthalten danach Ammonium, in welchem mehr oder weniger Atome Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind, verschiedene Arten von Quecksilberammonium oder Mercurammonium [Hofmann's[3]) Mercuramin]. In

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **40**, 211; J. pr. Chem. **40**, 211. — [2]) Die Chemie und ihre gegenwärtigen Zustände bei Quecksilber. — [3]) Hofmann, Handwörterb. d. Chem. 2. Aufl., Art. Basen, org.

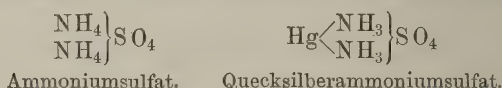
dieser Weise lässt sich eine grosse Zahl ammoniakalischer Quecksilberverbindungen am ungezwungensten erklären. Die Verbindungen des Quecksilberchlorids, Bromids, Jodids mit Ammoniak, $HgCl_2, 2NH_3, HgBr_2, 2NH_3$ u. s. w. sind dann Quecksilberammoniumchlorid, -bromid u. s. w.; sie leiten sich von 2 Mol. Salmiak ab, in welchen je ein Atom Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist:



$$\begin{matrix} NH_4Cl \\ NH_4Cl \end{matrix} \qquad Hg\begin{matrix} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} NH_4Br \\ NH_4Br \end{matrix} \qquad Hg\begin{matrix} NH_3Br \\ NH_3Br \end{matrix}$$

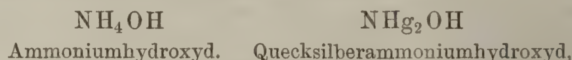
Die Verbindung $2NH_3, HgSO_4$ ist Quecksilberammoniumsulfat



$$\left.\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} SO_4 \qquad Hg\left\langle\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}\right\} SO_4$$

Ammoniumsulfat. Quecksilberammoniumsulfat.

Von grossem Interesse ist das Product der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Quecksilberoxyd, das, da es von Millon besonders eingehend untersucht, als Millon's Base bezeichnet wird. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $2HgO, NH_3 + H_2O$ und bildet, ähnlich wie Ammoniumhydroxyd, zahlreiche Salze. Nach der Quecksilberammoniumtheorie kann diese Verbindung als ein Ammoiumhydroxyd aufgefasst werden, in welchem vier Wasserstoffatome durch Quecksilber ersetzt sind:



$$NH_4OH \qquad NHg_2OH$$

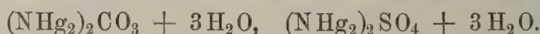
Ammoniumhydroxyd. Quecksilberammoniumhydroxyd,

denn es ist



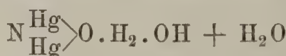
$$2HgO, H_3N + H_2O = NHg_2OH + 2H_2O.$$

Die Salze der Millon'schen Base, z. B. das Carbonat, $4HgO, 2NH_3, CO_2$, oder das Sulfat, $4HgO, 2NH_3, SO_3$, haben dann die Constitution:



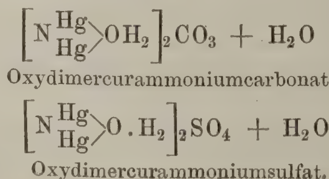
$$(NHg_2)_2CO_3 + 3H_2O, \quad (NHg_2)_2SO_4 + 3H_2O.$$

Man bezeichnet sie gewöhnlich als Dimercurammoniumsalze. Eine andere Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen ist die, dass in denselben nicht Quecksilber an Stelle von Wasserstoff enthalten sei, sondern ein sauerstoffhaltiges zweiwerthiges Radical, $\begin{matrix} -Hg \\ -Hg \end{matrix}\rangle O$. Die Millon'sche Base ist dann Oxydimercurammoniumhydroxyd:



$$N\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\rangle O.H_2.OH + H_2O$$

und die Salze haben die Constitution:



$$\left[N\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\rangle OH_2\right]_2CO_3 + H_2O$$

Oxydimercurammoniumcarbonat

$$\left[N\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\rangle O.H_2\right]_2SO_4 + H_2O$$

Oxydimercurammoniumsulfat.

Die Verbindungen leiten sich also von den entsprechenden Ammoniumverbindungen ab, in denen zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}\!\!>\!O$ ersetzt sind.

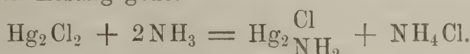
Auch die im Eingange erwähnten amidartigen Quecksilberverbindungen, z. B. $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{Cl}$, lassen sich als Ammoniumverbindungen betrachten, die angeführte Verbindung z. B. als Salmiak, NH_4Cl, in welchem zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Quecksilberatom ersetzt sind, $NHgH_2.Cl$. Jedoch ist diese Auffassung wahrscheinlich nicht die richtige, sondern es sind die Verbindungen wirklich Chloramide. Wir werden daher im Nachfolgenden Mercuramide von den Mercurammoniumverbindungen unterscheiden.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass Rammelsberg[1]) die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen als Verbindungen von Stickstoffquecksilber und Quecksilberoxyd auffasste und dass später Hirzel diese Theorie weiter ausgeführt hat. In neuerer Zeit ist dieselbe wenig berücksichtigt.

Mercuramidverbindungen.

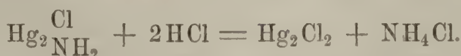
Diese Verbindungen leiten sich entweder vom Quecksilberoxydul, resp. -chlorür oder vom Quecksilberoxyd resp. -chlorid ab und werden dem entsprechend als Mercuro- und Mercuriverbindungen unterschieden.

Mercurochloramid, $Hg_2\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH_2}$, entsteht als schwarze, unlösliche Verbindung beim Digeriren von Quecksilberchlorür mit Ammoniakflüssigkeit, wobei Salmiak in Lösung geht:



$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = Hg_2\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH_2} + NH_4Cl.$$

Die Zusammensetzung der Verbindung ist von Kane festgestellt. Trocken ist sie dunkelgrau; sie gibt beim Erhitzen Ammoniakgas und Stickgas, dann unter Erglimmen ein Sublimat von Quecksilberchlorür und Quecksilber. Ullgren hat Kane's Analyse, namentlich die Abwesenheit von Sauerstoff, bestätigt, indem er fand, dass die Verbindung durch Salzsäuregas in ein Gemisch von Quecksilberchlorür und Salmiak verwandelt wird, ohne dass Wasser auftritt:



$$Hg_2\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH_2} + 2HCl = Hg_2Cl_2 + NH_4Cl.$$

Mercurichloramid, $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH_2}$. — Unschmelzbarer weisser Präcipitat.

Wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniakflüssigkeit fällt, so dass letztere im Ueberschusse hinzukommt, oder, was noch besser, wenn man in verdünnte Ammoniakflüssigkeit eine Lösung von Quecksilberchlorid tröpfelt, so dass erstere überschüssig bleibt, so ent-

[1]) Pogg. Ann. **55**, 85; Ann. Chem. Pharm. **84**, 258.

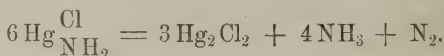
steht ein weisser Niederschlag. Derselbe wurde lange Zeit hindurch für identisch mit dem Niederschlage gehalten, welcher aus einer gemischten Lösung von Quecksilberchlorid und Salmiak durch kohlensaures Natrium gefällt wird und welcher als weisser Präcipitat (*Mercurius präcipitatus albus*) in den Apotheken officinell war. Mehrere Pharmacopoeen gaben deshalb die einfachere Vorschrift zur Darstellung, liessen das Präparat aus Quecksilberchloridlösung durch Ammoniakflüssigkeit fällen. Es war Wöhler[1]), welcher fand, dass der auf die neuere Weise erhaltene Präcipitat, im Platinlöffel erhitzt, sich ohne zu schmelzen verflüchtigt, während der frühere Präcipitat vor der Verflüchtigung schmilzt, auch zeigte, dass beide Präparate nicht gleiche Zersetzungsproducte beim Erhitzen geben. Seitdem führt das frühere Präparat den Namen schmelzbarer weisser Präcipitat, das neue, aus Quecksilberchloridlösung durch Ammoniakflüssigkeit gefällte Präparat, den Namen unschmelzbarer weisser Präcipitat, auch wohl Kane's Präcipitat, da Kane eine sehr ausführliche Untersuchung über denselben geliefert hat.

Kane, welcher den neueren weissen Präcipitat ebenfalls für gleich mit dem älteren hielt, ermittelte, dass darin nicht Ammoniak enthalten ist, sondern dass Wasserstoff und Stickstoff in dem Verhältnise von 2 Atomen des ersteren zu 1 Atom des letzteren darin vorkommen, also in dem Verhältnisse wie in der Amidgruppe, auch dass er nicht Sauerstoff, also nicht Quecksilberoxyd enthält.

Die Bildung des weissen Präcipitats bei der Fällung der Quecksilberchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit geht nach der Gleichung $HgCl_2 + 2NH_3 = Hg^{Cl}_{NH_2} + NH_4Cl$ vor sich. Die Hälfte des Chlors des Quecksilberchlorids findet sich also in dem Niederschlage, die andere Hälfte in der Flüssigkeit, als Salmiak (Chlorammonium).

Das folgende Verhalten des unschmelzbaren weissen Präcipitats beweist, dass derselbe nicht Quecksilberoxyd enthält, auch nicht Ammoniak, sondern 1 Atom Wasserstoff weniger als dies.

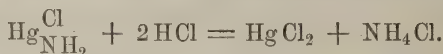
Beim Erhitzen gibt derselbe, wie gesagt, ohne zu schmelzen, ein Sublimat von Quecksilberchlorür (93 Proc.) und ein Gemenge von 1 Volum Stickgas und 2 Volum Ammoniakgas:



$$6\,Hg^{Cl}_{NH_2} = 3\,Hg_2Cl_2 + 4\,NH_3 + N_2.$$

Wäre Ammoniak darin enthalten, so könnte kein Stickgas auftreten (Kane).

Erhitzt man den gehörig getrockneten Präcipitat in einem Strome trocknen Salzsäuregases, so verwandelt er sich, ohne Bildung von Wasser, in ein geschmolzenes Gemenge von Quecksilberchlorid und Salmiak:



$$Hg^{Cl}_{NH_2} + 2\,HCl = HgCl_2 + NH_4Cl.$$

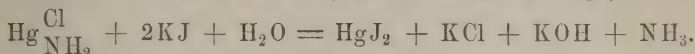
Wäre in dem Präcipitate Quecksilberoxyd enthalten, so müsste Wasser auftreten, und käme darin Ammoniak vor, so würden Quecksilberchlorür und Salmiak entstehen. Das Chlorid entsteht in Folge der Zersetzung

[1]) Pogg. Ann. **26**, 203.

von 1 Mol. Salzsäure, dessen Wasserstoff mit den vorhandenen 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff Ammoniak gibt (Ullgren[1]).

Wie sich der Präcipitat bei langsamem Erhitzen in einer Retorte verhält, davon wird weiter unten die Rede sein (S. 1136).

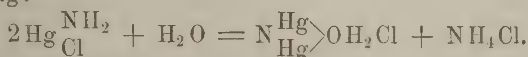
Mit den Lösungen von Schwefelbaryum, auch Jodkalium, Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. erhitzt, gibt der Präcipitat Ammoniak und resp. Schwefelmetall, Jodmetall u. s. w. (Kane, Rammelsberg[2]). Z. B.:



$$Hg^{Cl}_{NH_2} + 2KJ + H_2O = HgJ_2 + KCl + KOH + NH_3.$$

Säuren lösen den Präcipitat leicht auf, ebenso wird er gelöst von heissen Lösungen der Ammoniumsalze.

Wasser wirkt zersetzend auf den Präcipitat. Wäscht man ihn anhaltend mit kaltem Wasser aus, so färbt er sich mehr und mehr gelblich, und kocht man ihn mit Wasser, so verwandelt er sich sehr schnell in ein gelbes, schweres, körniges Pulver von Oxydimercurammoniumchlorid, $N^{Hg}_{Hg}{>}OH_2 . Cl$, während Salmiak in die Flüssigkeit kommt, entsprechend der Gleichung:



$$2\,Hg^{NH_2}_{Cl} + H_2O = N^{Hg}_{Hg}{>}OH_2Cl + NH_4Cl.$$

Kali und Natronlauge scheiden aus dem Präcipitate denselben gelben Körper ab, indem sie nur halb so viel Ammoniak entwickeln, als nach der Formel des Präcipitats daraus entwickelt werden könnte, also nur das Ammoniak aus dem Chlorammonium, welches bei der Behandlung des Körpers mit Wasser in Lösung geht (Kane). Wird indess der Körper mit immer erneuten Mengen concentrirter Alkalilauge lange genug, nämlich mehrere Tage lang, gekocht, so geht aller Stickstoff als Ammoniak weg und es bleibt Quecksilberoxyd zurück (Schmieder).

Durch Erhitzen mit Schwefel wird das Mercurichloramid ebenfalls zersetzt, indem purpurrothe Dämpfe entweichen, die sich zu einem goldgelben Sublimat verdichten, das aus einem Chlorschwefelstickstoff (2. Abth., S. 259) besteht. Zerreibt man ein Gemisch von Mercurichloramid und Jod, das mit Weingeist[3]) befeuchtet ist, so bildet sich zuerst Quecksilberjodid und nach kurzer Zeit erfolgt eine heftige Explosion, wahrscheinlich indem Jodstickstoff entsteht (Rice[4]). Das trockne Gemisch explodirt dagegen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht. Flückiger[5]) beobachtete jedoch nach heftigem Reiben von 3 Mol. Präcipitat mit 4 Atomen Jod und ruhigem Stehen Verpuffung. Auch beim Befeuchten der Mischung mit Wasser tritt heftige Reaction ein. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:



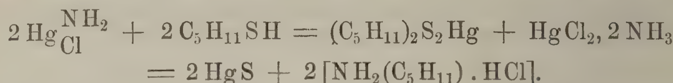
$$9\,Hg^{NH_2}_{Cl} + 12\,J = 4\,N + 3\,NH_4Cl + 2\,NH_3 + 3\,HgCl_2 + 6\,HgJ_2.$$

Brom bewirkt unter Erwärmung Entwickelung von Stickgas, Chlorgas oder gesättigtes Chlorwasser ebenfalls, indem zugleich Quecksilber-

---

[1]) Pogg. Ann. **42**, 385; auch Ann. Chem. Pharm. **26**, 203. — [2]) Pogg. Ann. **48**, 182. — [3]) Ersetzt man denselben durch Schwefelkohlenstoff, Propylalkohol, Amylalkohol, Chloroform, Glycerin, so erfolgt nach Schwarzenbach (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1231) keine Explosion, ebenso wenn man dem Alkohol etwas Carbolsäure zusetzt, in welchem Falle Jodoform entsteht (Rice). — [4]) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 765. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 619.

chlorid entsteht (Schwarzenbach[1]). Durch Einwirkung organischer Jodide, wie z. B. Jodäthyl, tritt eine weitgehende Zersetzung ein, die von Sonnenschein[2]) untersucht ist. Mit Wasser und Amylmercaptan bildet das Chloramid einen weissen, krystallinischen Körper, der bei 100° durch trockne Destillation Amylamin und Quecksilbersulfid liefert (Wagner[3]):



$$2\,Hg{}^{NH_2}_{Cl} + 2\,C_5H_{11}SH = (C_5H_{11})_2S_2Hg + HgCl_2, 2\,NH_3$$
$$= 2\,HgS + 2\,[NH_2(C_5H_{11})\,.\,HCl].$$

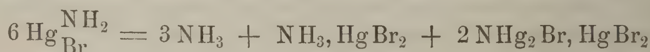
Kocht man den unschmelzbaren Präcipitat mit einer genügenden Menge schwefelsäurehaltigen Wassers bis zur vollständigen Auflösung, so entstehen beim Verdunsten weisse Blätter des Salzes $2\,NH_4Cl, HgCl_2, 2\,HgSO_4$ (Kosmann[4]).

Das zweckmässigste Verfahren zur Darstellung des officinellen unschmelzbaren weissen Präcipitats ist aus dem Vorstehenden leicht abzuleiten. Man löst das Quecksilberchlorid in warmem Wasser, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, und fällt sie, nach vollständigem Erkalten, mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse. Der Niederschlag wird nicht zu lange mit kaltem Wasser ausgesüsst, dem etwas Ammoniakflüssigkeit zugesetzt ist.

Das Präparat muss sich im Platinlöffel, ohne zu schmelzen, vollständig verflüchtigen. Die Löslichkeit in Salzsäure unterscheidet es leicht vom Quecksilberchlorür (Calomel), auch wird das letztere beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit schwarz.

Wenn man unschmelzbaren weissen Präcipitat in einem Metallbade anhaltend bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers erhitzt, so gehen Ammoniak und Quecksilberchlorid weg, und es bleibt ein rother, krystallinischer Körper zurück, welcher viel Aehnlichkeit hat mit dem rothen Quecksilberoxyde, wie es durch Erhitzen von Quecksilber erhalten wird, und aus Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid, $2\,NHg_2Cl, HgCl_2$, besteht. Setzt man Ammoniakflüssigkeit nach und nach zu sehr überschüssiger, kalter Quecksilberchloridlösung, so entsteht ein weisser, dem unschmelzbaren Präcipitate ganz ähnlicher Körper, der nach Millon die Zusammensetzung $Hg{}^{NH_2}_{Cl}, HgCl_2$ besitzt und schon durch Waschen mit kaltem Wasser verändert wird.

Mercuribromamid, $Hg{}^{NH_2}_{Br}$, entsteht durch Fällen einer wässerigen Quecksilberbromidlösung durch Ammoniak als weisses Pulver, das in Wasser und Weingeist nicht, in Ammoniak wenig löslich ist. Beim Erhitzen erhält man Stickgas, Ammoniak und Quecksilberbromür, bei sehr langsamem Erhitzen erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:



$$6\,Hg{}^{NH_2}_{Br} = 3\,NH_3 + NH_3, HgBr_2 + 2\,NHg_2Br, HgBr_2$$

(Mitscherlich[5]).

---

1) Pharm. Vierteljahrsschr. **11**, 27; **13**, 178; Chem. Centralbl. 1862, 751; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1231. — 2) Ann. Chem. Pharm. **101**, 20. — 3) J. pr. Chem. **53**, 378. — 4) Ann. chim. phys. [3] **27**, 238. — 5) J. pr. Chem. **19**, 455.

Mercurojodamid, $Hg_2{NH_2 \atop J}$ (?). — Quecksilberjodür verwandelt sich unter kaltem, wässerigem Ammoniak in ein schwarzes Pulver, beim Kochen mit Ammoniak erhält man ein schwärzliches, mit viel Quecksilberkügelchen gemengtes Pulver und aus der überstehenden Flüssigkeit krystallisirt Ammoniumquecksilberjodid.

Mercurammoniumverbindungen.

Mercurodiammoniumchlorid, Quecksilberchlorür-Ammoniak, $Hg_2Cl_2, 2NH_3$, oder $Hg_2{NH_3Cl \atop NH_3Cl}$, entsteht durch Sättigen von auf nassem Wege erhaltenem Calomel mit Ammoniakgas und bildet ein schwarzes Pulver, das schon bei gelindem Erhitzen alles Ammoniak wieder verliert und weiss wird (H. Rose[1]). Isambert[2]) hat die Dissociation der Verbindung näher studirt.

Mercuridiammoniumchlorid. Schmelzbarer weisser Präcipitat, Quecksilberchlorid-Ammoniak, $HgCl_2, 2NH_3$ oder $Hg{NH_3Cl \atop NH_3Cl}$. — Tröpfelt man zu einer mit Ammoniakflüssigkeit vermischten und zum Sieden erhitzten Salmiaklösung so lange von einer Quecksilberchloridlösung, als sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so scheiden sich beim Erkalten Granat-Dodekaëder dieser Verbindung aus. Dieselbe wird auch erhalten, wenn man zu einer salmiakhaltigen Lösung von Quecksilberchlorid — man nimmt gewöhnlich gleiche Theile Quecksilberchlorid und Salmiak — kohlensaures Natrium hinzufügt. Der entstehende weisse Niederschlag war früher als weisser Präcipitat officinell und ist es auch jetzt noch in einigen Pharmacopoeen. Indem man den durch Ammoniakflüssigkeit aus Quecksilberchloridlösung gefällten Niederschlag für identisch hielt mit diesem Präcipitate, wurde die einfachere Darstellungsweise von vielen Pharmacopoeen angenommen. Es war, wie oben S. 1134 gesagt, Wöhler, welcher zuerst die Verschiedenheit beider Präcipitate erkannte, welcher darauf aufmerksam machte, dass der aus salmiakhaltiger Quecksilberchloridlösung erhaltene Präcipitat schmelzbar ist, der aus Quecksilberchloridlösung durch Ammoniakflüssigkeit gefällte Präcipitat unschmelzbar.

Ueber wenige Präparate ist (namentlich früher) wohl so viel gearbeitet und geschrieben worden, wie über den schmelzbaren weissen Präcipitat. Am eingehendsten ist die Untersuchung von Krug[3]); sie enthält auch die literarischen Nachweisungen. Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass mittelst kohlensaurer Alkalien aus Sublimat-Salmiaklösung kein Präcipitat von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, sondern dass dessen Zusammensetzung nach der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wird, und nach der Länge der Zeit, welche zwischen der Fällung und dem Abfiltriren liegt, bedeutend schwanken kann.

Fällt man die gemischte Lösung von Quecksilberchlorid und Salmiak bei 0° C. mit kohlensaurem Natrium (auf 3 Mol. Quecksilberchlorid, nebst

[1]) Pogg. Ann. 20, 158. — [2]) Compt. rend. 66, 1259. — [3]) Archiv f. Pharm. 42, 1.

Salmiak, 4 Mol. kohlensaures Natrium) und filtrirt man den Niederschlag sogleich ab, so hat derselbe fast genau die Zusammensetzung des nicht schmelzenden Präcipitats, $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{Cl}$, und verhält sich auch fast ganz wie dieser. Krug fand darin: Quecksilber 80·7, Chlor 12·7, während das Kane'sche Präparat verlangt: Quecksilber 79·7, Chlor 13·9. Durch Auswaschen erhält der Niederschlag eine gelbliche Färbung, durch Beimengung von gelbem Oxydimercuriammoniumchlorid (S. 1144), und dann gibt er beim Erhitzen ausser Quecksilberchlorür auch einen Anflug von metallischem Quecksilber.

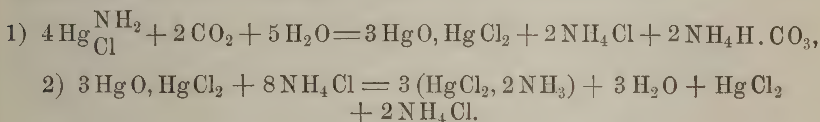
Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich beim Stehenlassen krystallinische Rinden ab, welche, getrocknet, ein schweres weisses Pulver geben, das beim Erhitzen in einer Glasröhre leicht schmilzt, Ammoniakgas und Stickgas und dann ein Sublimat von Quecksilberchlorür und einem Quecksilberchlorid-Ammoniak, $HgCl_2, NH_3$, oder Mercuridiammonium-Quecksilberchlorid, $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3Cl}{NH_3Cl}, HgCl_2$, liefert. Krug fand in den krystallinischen Rinden: Quecksilber 68·9, Chlor 21 Proc., während obige Verbindung Quecksilber 65·8, Chlor 23 fordert. Die etwas abweichende Zusammensetzung, sowie das Auftreten von Quecksilberchlorür beim Erhitzen ist die Folge einer Beimengung des Kane'schen weissen Präcipitats.

Wird die Fällung auf beschriebene Weise bei gewöhnlicher Lufttemperatur vorgenommen, so sind die Resultate im Allgemeinen dieselben, das heisst, es entsteht ebenfalls zuerst ein Niederschlag, der sich in seiner Zusammensetzung dem weissen Präcipitate Kane's nähert, und später scheidet sich ein schmelzbares Product ab. Letzteres enthält aber mehr von dem nicht schmelzbaren Präcipitate beigemengt.

Man erkennt hieraus, dass der aus einer Sublimat-Salmiaklösung durch kohlensaures Natrium erhaltene schmelzbare weisse Präcipitat ein Gemenge sein muss von unschmelzbarem Präcipitate oder Mercurichloramid und schmelzbarem Präcipitat oder Mercuridiammoniumchlorid. Von dem letzteren rührt die Schmelzbarkeit her und es wird um so mehr davon vorkommen, je länger der entstandene Niederschlag in der Flüssigkeit bleibt und je höher die Temperatur ist. Bisweilen hat der Niederschlag eine Zusammensetzung, welche fast genau gleichen Molecülen der beiden Verbindungen entspricht, so z. B., wenn die fragliche Lösung mit kohlensaurem Ammonium bei 20° C. gefällt wird.

Weshalb bei der Fällung der Sublimat-Salmiaklösung durch kohlensaure Alkalien nicht ebenfalls, wie bei der Fällung der Sublimatlösung durch Ammoniakflüssigkeit, unschmelzbarer Präcipitat erhalten wird, sondern ein Gemenge von diesem und Mercuridiammoniumchlorid, ist nicht schwierig zu erkennen. In einer Lösung von gleichen Theilen Sublimat und Salmiak — dies Verhältniss wird, wie gesagt, fast allgemein genommen — kommen ungefähr 3 Aeq. Salmiak auf 1 Aeq. Sublimat, so dass nach erfolgter Zersetzung des letzteren, bei der Fällung, stets noch eine reichliche Menge Salmiak in der Flüssigkeit vorhanden bleibt. Da nun erfahrungsmässig der unschmelzbare weisse Präcipitat durch Kochen mit einer Salmiaklösung sich in Mercuridiammoniumchlorid umändert, so wird auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche theilweise Umwandlung erfolgen können.

Man hat ferner zu beachten, dass die Fällung unseres Präparats aus einer mit Kohlensäuregas gesättigten Flüssigkeit erfolgt. Da nämlich keine Kohlensäure in den Niederschlag eingeht, so bildet sich zuerst zweifach kohlensaures Alkali in der Flüssigkeit, und später entweicht Kohlensäuregas. Durch die freie Kohlensäure wird aber die Wirkung des Salmiaks auf den unschmelzbaren Präcipitat, das ist die Umwandlung desselben in Mercuridiammoniumchlorid, sehr unterstützt, oder, wie Krug meint, sie wird dadurch bedingt. Als nämlich Krug eine berechnete Menge unschmelzbaren weissen Präcipitats aus Sublimatlösung durch Ammoniak niederschlug, den Niederschlag in einer sehr grossen Menge Wasser, worin das Doppelte des Präcipitats an Salmiak aufgelöst war, suspendirte, und anhaltend einen Strom Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitete, löste sich der weisse Präcipitat vollständig, und aus der an einen warmen Ort gestellten Lösung schieden sich krystallinische Rinden aus, welche aus Mercuridiammoniumchlorid und etwas unschmelzbarem weissem Präcipitat bestanden. Krug meint, dass sich zuerst durch Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers auf den unschmelzbaren weissen Präcipitat Quecksilberchlorid bilde, und dass dies dann durch den Salmiak in Mercuridiammoniumchlorid verwandelt werde:



$$1)\quad 4\,Hg^{NH_2}_{Cl} + 2\,CO_2 + 5\,H_2O = 3\,HgO, HgCl_2 + 2\,NH_4Cl + 2\,NH_4H.CO_3,$$

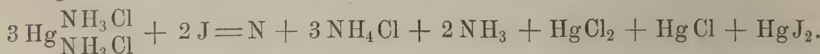
$$2)\quad 3\,HgO, HgCl_2 + 8\,NH_4Cl = 3\,(HgCl_2, 2\,NH_3) + 3\,H_2O + HgCl_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Zur Bestätigung dieser Ansicht versetzte Krug eine Sublimatlösung mit doppelt kohlensaurem Kalium, wodurch Quecksilberoxychlorid gebildet wurde (S. 1082), das zum grössten Theil in der kohlensäurereichen Flüssigkeit gelöst blieb, während ein kleiner Theil sich als rothes, krystallinisches Pulver ablagerte. Aus der Lösung schied sich auf Zusatz von Salmiak sogleich Mercuridiammoniumchlorid aus, und auch das rothe Pulver ging allmälig, bei Digestion mit Salmiaklösung, in diese Verbindung über. Krug nimmt deshalb an, dass sich bei der Fällung des schmelzbaren Präcipitats aus einer Sublimat-Salmiaklösung durch kohlensaures Alkali stets vorübergehend eine gewisse Menge von Oxychlorid, in Folge der Einwirkung des doppelt kohlensauren Alkalis und der Kohlensäure auf das Quecksilberchlorid und den unschmelzbaren Präcipitat, bilde, und dass dies hierauf durch den Salmiak in den schmelzbaren Präcipitat umgewandelt werde. Nach Otto dürfte jedoch das Vorhandensein von sehr überschüssigem Salmiak in der Flüssigkeit schon ausreichend sein, die theilweise Umwandlung des unschmelzbaren Präcipitats in Mercuridiammoniumchlorid zu erklären. Ist das Präparat durch anhaltendes Auswaschen gelb geworden, so enthält es natürlich auch Oxydimercuriammoniumchlorid (Kane's gelben basischen Körper). Nach der Fällung des nicht schmelzbaren Präcipitats aus Sublimatlösung durch Ammoniakflüssigkeit befindet sich zwar ebenfalls Salmiak in der Flüssigkeit (S. 1134), aber in geringerer Menge, so dass die Wirkung desselben hier schwächer sein und langsamer erfolgen muss.

Das Mercuridiammoniumchlorid bildet kleine, spitze Rhombendodekaëder oder ein weisses Pulver, schmilzt beim Erhitzen nach Duflos

72*

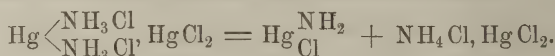
bei 300° unter Entwickelung von Stickgas und Ammoniak und sublimirt theils als durchsichtige, gummiähnliche, theils als weisse, undurchsichtige Masse, welche mit Wasser Salmiak, Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür bildet. Kochendes Wasser führt das Mercuridiammoniumchlorid in dasselbe gelbe Pulver (Oxydimercuriammoniumchlorid), welches bei Anwendung von unschmelzbarem Präcipitat entsteht, über. Säuren, auch concentrirte Essigsäure, lösen es. Jod wirkt, ähnlich wie auf den unschmelzbaren Präcipitat, leicht auf die Verbindung ein. Nach Flückiger[1]) erfolgt die Reaction gemäss der Gleichung:



$$3\,Hg{}^{NH_3Cl}_{NH_3Cl} + 2\,J = N + 3\,NH_4Cl + 2\,NH_3 + HgCl_2 + HgCl + HgJ_2.$$

Lässt man auf Quecksilberchlorid verflüssigtes Ammoniak einwirken, so löst sich ersteres und nach längerer Einwirkung und Verflüchtigung des überschüssigen Ammoniaks erhält man eine weisse, krystallinische Masse, welche nach Weyl[2]) dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehende Verbindung hat, aber wahrscheinlich damit polymer ist ($4\,NH_3, 2\,HgCl_2$).

Mercuridiammoniumchlorid-Quecksilberchlorid, $Hg\langle^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}, HgCl_2$ oder $HgCl_2, NH_3$, bildet sich beim Erhitzen von Quecksilberchlorid im trocknen Ammoniakstrome oder durch Destillation von Quecksilberoxyd mit Salmiak. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen und destillirt ohne erhebliche Zersetzung. Mit Wasser bildet sie nach Kane Quecksilberchlorid-Salmiak und Mercurichloramid:



$$Hg\langle^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}, HgCl_2 = Hg{}^{NH_2}_{Cl} + NH_4Cl, HgCl_2.$$

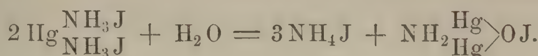
Mercuridiammonium-Quecksilberbromid, Quecksilberbromid-Ammoniak, $NH_3, HgBr_2$ oder $Hg\langle^{NH_3Br}_{NH_3Br}, HgBr_2$, entsteht beim Schmelzen von Quecksilberbromid in Ammoniakgas und sublimirt beim Erhitzen von Mercuribromamid (S. 1136). Wasser zersetzt die Verbindung, indem Bromammonium in Lösung geht, und ein gelbes Pulver hinterbleibt (H. Rose[3]).

Mercuridiammoniumjodid, $Hg\langle^{NH_3J}_{NH_3J}$, bildet sich durch fortgesetzte Einwirkung von Ammoniakgas auf Quecksilberjodid, wobei anfangs die folgende Verbindung entsteht, als schmutzig weisses Pulver, das an der Luft unter Regenerirung von rothem Quecksilberjodid alles Ammoniak verliert (H. Rose). Ebenso entsteht es durch Einwirkung von in der Kälte gesättigter Ammoniakflüssigkeit auf Quecksilberjodid. Nessler[4]) erhielt es auf Zusatz von höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit zu einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkaliumlösung. Die Verbindung ist theilweise in Aether löslich und lässt sich durch Verdunsten des Aethers im trocknen Ammoniakstrome und nachheriges Stehen der Lösung an der Luft in wasserfreien, sehr langen, spiessigen Nadeln erhalten. An der Luft oder in Berührung mit viel Wasser verliert die Verbindung alles Ammo-

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1619. — [2]) Pogg. Ann. 1, 547. — [3]) Pogg. Ann. 20, 160. — [4]) Ueber das Verhalten des Jodquecksilbers zu Ammoniak, Freiburg 1856, 18; Chem. Centralbl. f. 1856, 530.

niak, langsam zugesetztes oder ammoniakhaltiges Wasser führt sie in ein gelbbraunes Pulver von Oxydimercuriammoniumjodid, $NH_2\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\!\!>O.J$, über:



$$2\,Hg\begin{matrix}NH_3J\\NH_3J\end{matrix} + H_2O = 3\,NH_4J + NH_2\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\!\!>OJ.$$

Mercuridiammonium-Quecksilberjodid, $Hg\begin{matrix}NH_3J\\NH_3J\end{matrix}, HgJ_2$ oder NH_3, HgJ_2. Die Verbindung entsteht bei kurzer Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberjodid. Auch wenn man wässeriges Ammoniak auf Quecksilberjodid nur so lange einwirken lässt, bis dies weiss geworden, erhält man die Verbindung (Rammelsberg[1]). Die überstehende Flüssigkeit setzt beim Verdunsten ebenfalls weisse Nadeln dieser Verbindung ab, während Jodammonium gelöst bleibt (Caillot und Carriol[2]), und Nessler erhielt sie in gelben (anscheinend quadratischen) Krystallen bei Zusatz von Ammoniak zu der Lösung von Quecksilberjodid in 2 Mol. Jodkalium, während sich bei Zusatz von mehr Ammoniak die vorhergehende Verbindung bildet.

Mercurodiammoniumfluorid, $Hg_2\begin{matrix}NH_3Fl\\NH_3Fl\end{matrix}$, entsteht durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberfluorür als schwarzes Pulver, das selbst bei 100° nur Spuren von Ammoniak abgibt. Nach Finkener[3]) wird es durch Wasser in Quecksilber und eine Quecksilberoxydverbindung zerlegt.

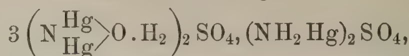
Mercuridiammoniumsulfat, $Hg\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\!\!>SO_4 + H_2O$. — Trägt man in eine kalte gesättigte Lösung von reinem schwefelsaurem Ammonium gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Antheilen ein, so hört man anfangs ein starkes Zischen. Wartet man mit dem Eintragen eines Antheils des Oxyds, bis der vorher eingetragene sich gelöst hat, vermeidet man Erwärmung, und fährt man mit dem Eintragen fort, bis sich die Flüssigkeit anfängt zu trüben, so gibt dieselbe, klar abgegossen, beim freiwilligen Verdampfen an der Luft oder unter der Luftpumpe kleine, lebhaft glasglänzende, orthorhombische Krystalle.

Die Krystalle werden durch die geringste Menge Wasser zerlegt, es entsteht eine basische Verbindung (siehe unten); sie sind aber leicht löslich in Lösungen von schwefelsaurem Ammonium und Salmiak, in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, unlöslich in concentrirter Salpetersäure. Mit concentrirter Schwefelsäure gekocht geben sie schwefelsaures Quecksilberoxyd und schwefelsaures Ammonium. Schwefelwasserstoff gibt damit Schwefelquecksilber und schwefelsaures Ammonium. Verdünnte Kalilauge verwandelt sie in eine weisse, basische Verbindung; concentrirte Kalilauge damit gekocht gibt anfangs eine gelbliche, basische Verbindung, bei fortgesetztem Kochen entsteht Quecksilberoxyd, und Ammoniak entweicht. Bei 115° C. geben die Krystalle Wasser ab, indem sie etwas röthlich werden, stärker erhitzt werden sie vollständig zersetzt.

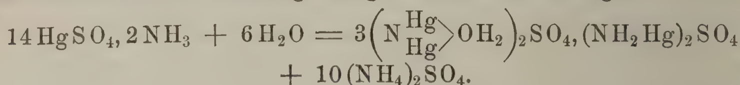
---

[1]) Pogg. Ann. **48**, 170. — [2]) J. Pharm. **9**, 381; Schweigg. J. **39**, 379. — [3]) Pogg. Ann. **110**, 147.

Behandelt man die Krystalle feingerieben längere Zeit mit kaltem Wasser, so geht Schwefelsäure in Lösung und es entsteht ein schweres weisses Pulver von der Zusammensetzung:



also eine Doppelverbindung von Oxydimercuriammoniumsulfat und Mercuriammoniumsulfat. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man die Auflösung des Quecksilberoxyds in der Lösung des schwefelsauren Ammoniums in eine grosse Menge Wasser giesst; sie löst sich in kochender Salmiaklösung unter Entwickelung von Ammoniak, gibt, frisch gefällt, mit einer kalten concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammonium behandelt, eine Lösung des ursprünglichen Salzes, also des Mercuridiammoniumsulfats. Gegen Säuren und Schwefelwasserstoff verhält sie sich wie dies.

Dieser weissen durch kaltes Wasser erhaltenen Verbindung kann aber durch kochendes Wasser noch mehr Schwefelsäure entzogen werden und es resultirt dann ebenfalls weisses, pulveriges Oxydimercuriammoniumsulfat, $\left(N{}^{Hg}_{Hg}{>}OH_2\right)_2SO_4$, oder der sogenannte Ammoniak-Turpeth.

Versetzt man 90 ccm concentrirte, abgekühlte Ammoniakflüssigkeit allmälig mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd bis zur Sättigung, lässt die Lösung in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk mehrere Monate stehen und trocknet die abgeschiedenen, gepulverten Krystalle mit Aetzkalk, so erhält man nach Millon schwefelsaures Trimercuriammonium, $2NH_3, 3HgO, SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}NHg_2\\NHgH_2\end{matrix}\right\}SO_4 + 2H_2O$, oder bei Anwendung von nur 70 ccm Ammoniakflüssigkeit schwefelsaures Dimercuriammonium, $2NH_3, 2HgO, SO_3$ oder $(NHgH_2)_2SO_4 + H_2O$. Bei noch weniger Ammoniakflüssigkeit (40 ccm) entsteht wasserfreies Mercuridiammoniumsulfat, $Hg{}^{NH_3}_{NH_3}{>}SO_4$.

Oxydimercurammoniumverbindungen.

Oxydimercuriammoniumhydroxyd, Millon's Base, $N{}^{Hg}_{Hg}{>}OH_2.OH$.

Diese Verbindung ist das Einwirkungsproduct von wässerigem Ammoniak auf Quecksilberoxyd. Dass auf diese Weise eine ammoniakalische Verbindung resultirt, wurde schon von Proust, Fourcroy und Thénard beobachtet. Sie führte früher den Namen Fourcroy's oder Thénard's Knallquecksilber, weil sie beim Erhitzen heftig oxplodirt, und wurde als Quecksilberoxyd-Ammoniak betrachtet. Guibourt gab derselben die Formel $3HgO, 2NH_3$. Auch Kane fand später in der, durch mehrtägige Behandlung von gelbem Quecksilberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit und

schliessliches Kochen bereiteten, gelblichen Verbindung die Bestandtheile von 3 Mol. Quecksilberoxyd und 2 Mol. Ammoniak, neben 5·6 Proc., also 2 Mol. Wasser; er nahm aber später, in Folge seiner Untersuchung über den weissen Präcipitat, welche ihn zu der Annahme von Amidquecksilber in den ammoniakalischen Quecksilberverbindungen führte, an, dass dieselbe aus Quecksilberoxyd und Amidquecksilber bestehe und (in neuere Schreibart übertragen) die Zusammensetzung $2\,HgO, Hg(NH_2)_2 + 3\,H_2O$ besitze.

Die jetzt angenommene Zusammensetzung der Verbindung ist von Millon festgestellt. Er fand, dass wenn man Quecksilberoxyd mit völlig kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit übergiesst, sich dasselbe, wenn es gelbes, gefälltes Oxyd ist, sogleich, wenn man rothes Oxyd anwendet, nach mehreren Tagen, in einen sattgelben Körper verwandelt, dessen Zusammensetzung der Formel $2\,HgO, NH_3 + H_2O$ oder $N\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}{>}OH_2 . OH + H_2O$ entsprach [1]).

Ueber Schwefelsäure entlässt die Verbindung 1 Mol. Wasser und wird braun; bei 130° C. gibt sie, ohne weitere Farbenveränderung, noch ½ Mol. Wasser ab, so dass nun wasserfreies Oxydimercuriammoniumoxyd, $\left(N\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}{>}OH_2\right)_2 O$ hinterbleibt.

Die Base ist in Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln, welche nicht chemisch einwirken, unlöslich, in Wasser, besonders in warmem, ist sie dagegen nicht unlöslich. Bei 17° ist ihre Löslichkeit 1 : 13000, bei 80° 1 : 1700. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt sie in kleinen, mikroskopischen Krystallen. Grössere, hellgelbe Krystalle, anscheinend dem rhombischen Systeme angehörend, wurden einmal in einem verschlossenen Gefässe beobachtet, in welchem ein halbes Jahr lang Quecksilberoxyd mit Ammoniak zusammenstand (Gerresheim).

Selbst die wasserhaltige Verbindung wird nur durch sehr concentrirte siedende Lösungen von Kali und Natron zersetzt, und auch hier ist die stets nur allmälig fortschreitende Zersetzung eine Folge der hohen Temperatur der Lösung; die wasserfreie Verbindung ist noch beständiger, kann nur durch Schmelzen mit den Alkalihydraten zerlegt werden. Auf glühenden Kohlen verpufft sie, nach Millon, ziemlich heftig, während Hirzel angibt, dass sie beim Erhitzen zwar unter Zischen, aber ohne Explosion zersetzt werde. Die Verbindung hat so stark basische Eigenschaften, dass sie von Millon als eine sogenannte Metallbase (ammoniakalische) betrachtet wird. Im gelben, wasserhaltigen Zustande treibt sie das Ammoniak aus dessen Salzen eben so energisch aus, als es Kalk und Baryt thun; sie verbindet sich direct mit Kohlensäure, und zwar mit so grosser Begierde, dass es fast unmöglich ist, sie völlig frei von Kohlensäure zu erhalten.

Salzsäure gibt anfangs weisses Chlorid, das sich im Ueberschusse unter Bildung von Chlorammonium löst. Verdünnte Schwefelsäure gibt das unlösliche Sulfat, concentrirte Schwefelsäure färbt sie unter Wasserentziehung braun und zersetzt sie beim Erhitzen. Essigsäure gibt essigsaures Salz im Ueberschusse, ohne Zersetzung löslich. Aus dieser Lösung

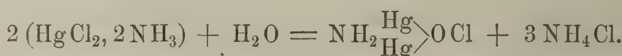
---

[1]) Nach Gerresheim enthält die Base ½ Mol. Wasser weniger. Ann. Chem. **195**, 373.

fällen die meisten Salze die in verdünnter Essigsäure schwer löslichen Salze der Quecksilberbase. Das übermangansaure Salz scheidet sich auf diese Weise in rothen, das chromsaure in gelben Flocken ab, die Jodverbindung besitzt die Farbe des Jodsilbers. Vielen Salzen, selbst unlöslichen, vermag die Base ihre Säuren vollständig zu entziehen.

Versetzt man z. B. eine Chlorkalium- oder Natriumsulfatlösung mit der Base, so ist im Filtrate keine Spur der betreffenden Säuren mehr nachzuweisen, so dass man eine Sodalösung durch Schütteln mit der Base von darin enthaltenem Chlornatrium und Natriumsulfat vollständig befreien kann (Gerresheim). Mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, bilden sich gelbe, bei 153 bis 154° schmelzende Krystalle eines Doppelsalzes von Teträthylammoniumjodid und Quecksilberjodid, $2\,N(C_2H_5)_4J + 3\,HgJ_2$. Bromäthyl wirkt in ähnlicher Weise. Das gebildete Doppelbromid schmilzt bei 147 bis 150°. Bei der Einwirkung von Chloroform auf die Base entsteht ausser einem gasförmigen Körper das Chlorid und das ameisensaure Salz der Base, sowie Quecksilbercyanid und Ammoniak. Mit Schwefelkohlenstoff entsteht das Sulfocarbonat der Base als braunschwarze Masse (Gerresheim).

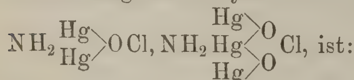
Oxydimercuriammoniumchlorid, $NH_2{}^{Hg}_{Hg}\!>\!OCl$. — Diese Verbindung entsteht immer, wenn schmelzbarer oder unschmelzbarer Präcipitat mit Wasser ausgekocht wird:



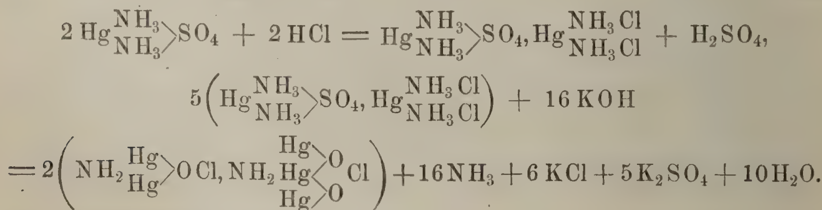
$$2\,(HgCl_2, 2\,NH_3) + H_2O = NH_2{}^{Hg}_{Hg}\!>\!OCl + 3\,NH_4Cl.$$

Auch wird sie erhalten, wenn man über getrocknetes Quecksilberoxychlorid, $3\,HgO, HgCl_2$, bei 150° trocknes Ammoniakgas leitet (Ullgren). Sie bildet ein hellgelbes, schweres Pulver, das beim allmäligen Erhitzen in Ammoniak, Stickgas, Wasser, Calomel und Quecksilber zerfällt und in Wasser sehr wenig, in Salz- oder Salpetersäure leicht löslich ist (Kane[1]). Durch Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Jodkalium (im Ueberschusse) wird sie unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Löst man schwefelsaures Mercuridiammonium in verdünnter Salzsäure und giesst die Lösung in überschüssige verdünnte Kalilauge, so entsteht unter Ammoniakentwickelung ein weisser Niederschlag, der eine Verbindung von Oxydi- und Oxytrimercuriammoniumchlorid,



$NH_2{}^{Hg}_{Hg}\!>\!OCl,\ NH_2\,Hg\!<\!{}^{Hg>O}_{Hg>O}\,Cl$, ist:



$$2\,Hg{}^{NH_3}_{NH_3}\!>\!SO_4 + 2\,HCl = Hg{}^{NH_3}_{NH_3}\!>\!SO_4, Hg{}^{NH_3Cl}_{NH_3Cl} + H_2SO_4,$$

$$5\left(Hg{}^{NH_3}_{NH_3}\!>\!SO_4, Hg{}^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}\right) + 16\,KOH$$

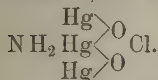
$$= 2\left(NH_2{}^{Hg}_{Hg}\!>\!OCl,\ NH_2\,Hg\!<\!{}^{Hg>O}_{Hg>O}\,Cl\right) + 16\,NH_3 + 6\,KCl + 5\,K_2SO_4 + 10\,H_2O.$$

---

[1]) Pogg. Ann. **42**, 367.

Die Verbindung gleicht dem unschmelzbaren weissen Präcipitate, wird aber bei 115° C. gelb, ohne Gewichtsverlust zu erleiden. Die Verbindung ist in Salzsäure leicht löslich, schwieriger löslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure. In einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium löst sie sich ohne Ammoniakentwickelung, in einer Lösung von Salmiak unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak (siehe unten).

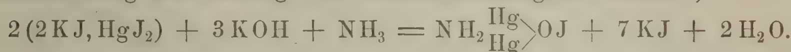
Kocht man diese Verbindung frisch gefällt mit concentrirter Kalilauge, bis sie gelb und körnig geworden ist, und wäscht dann mit heissem Wasser, so erhält man reines Oxytrimercuriammoniumchlorid,



$$NH_2Hg\begin{matrix}Hg>O \\ < \\ Hg>O\end{matrix}Cl.$$

Giesst man kochende Sublimatlösung in sehr überschüssige Ammoniakflüssigkeit und wäscht vollständig mit kaltem Wasser aus, so entsteht eine Verbindung von Oxydimercuriammoniumchlorid mit Mercurichloramid, $4\,Hg{}^{NH_2}_{Cl}, NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}OCl$, als schwach gelbes Pulver. Eine ähnliche Verbindung, $Hg{}^{NH_2}_{Cl}, 2\,NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}OCl$, bildet sich beim Auswaschen von Mercuriammonium-Quecksilberchlorid mit kaltem Wasser.

Oxydimercuriammoniumjodid, $NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}OJ$. — Die Verbindung entsteht am besten, wenn man eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkaliumlösung mit Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit versetzt [1]):



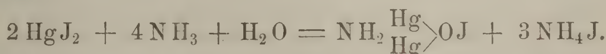
$$2(2KJ, HgJ_2) + 3KOH + NH_3 = NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}OJ + 7KJ + 2H_2O.$$

Der Niederschlag, welcher durch Ammoniak in dem bekannten Nessler'schen Reagens (2. Abth., S. 120) entsteht, ist also diese Verbindung [2]). Sie entsteht auch, wenn man über Quecksilberoxyjodid bei 180° Ammoniakgas leitet (Rammelsberg [3]):



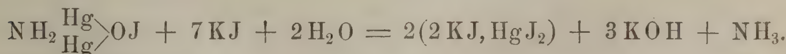
$$3HgO, HgJ_2 + 2NH_3 = 2NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}OJ + H_2O,$$

oder wenn man Quecksilberjodid mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak kocht:



$$2HgJ_2 + 4NH_3 + H_2O = NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}OJ + 3NH_4J.$$

Das Oxydimercuriammoniumjodid bildet ein braunes Pulver, das oft einen Stich ins Purpurrothe hat, schmilzt bei abgehaltener Luft zur dunkelbraunen Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Lichterscheinung in Wasser, Quecksilber, Jodquecksilber, Ammoniak und Stickgas. In einer warmen Lösung von Jodkalium ist es völlig auflöslich, indem sich Ammoniak entwickelt und neben Kaliumquecksilberjodid freies Kali entsteht:



$$NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}OJ + 7KJ + 2H_2O = 2(2KJ, HgJ_2) + 3KOH + NH_3.$$

---

[1]) Pogg. Ann. 48, 170. — [2]) Die Formel des Niederschlages wird auch häufig $Hg{}^{NH_2}_{J} + HgO$ oder $Hg{}^{NHg}_{J} + H_2O$ geschrieben. — [3]) Ueber das Verhalten des Jodquecksilbers zu Ammoniak, Freiburg 1856.

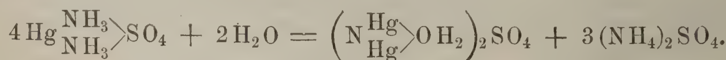
Auch in erwärmter Salzsäure löst es sich leicht zur farblosen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten Quecksilberjodid und Quecksilberchlorojodid krystallisiren (Rammelsberg).

Oxydimercuriammoniumfluorid. — Diese Verbindung ist nur als saures Salz, $NH_2{Hg \atop Hg}{>}OFl, HFl$, also 1 Mol. Fluorwasserstoff enthaltend, bekannt. Sie entsteht bei Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Quecksilberfluorid in Flusssäure in geringem Ueberchusse als weisse Gallerte, die beim Auswaschen ohne Zersetzung pulverig wird (Finkener[1]).

Bromsaures Oxydimercuriammonium, $N{Hg \atop Hg}{>}OH_2 . BrO_3$, entsteht nach Rammelsberg[2]) durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu einer wässerigen, warmen Lösung von bromsaurem Quecksilber als gelblicher Niederschlag, der getrocknet beim Erhitzen auch in kleiner Menge heftig explodirt.

Jodsaures Oxydimercuriammonium-Ammonium, $NH_2{Hg \atop Hg}{>}OJO_3, 2NH_4JO_3$, entsteht, wenn man jodsaures Quecksilberoxyd längere Zeit mit überschüssigem Ammoniak behandelt und das Product mit Wasser auswäscht, als weisses Pulver, das sich bei 180° plötzlich unter Bildung von viel Quecksilberjodid zersetzt (Millon[3]).

Schwefelsaures Oxydimercuriammonium, $\left(N{Hg \atop Hg}{>}OH_2\right)_2SO_4$. — Diese Verbindung ist schon seit langer Zeit bekannt und auf sehr verschiedene Weise von Fourcroy, Kane, der sie zuerst genauer untersuchte, Millon, Ullgren, Hirzel erhalten worden; sie ist der sogenannte Ammoniak-Turpeth oder -Turbith. Sowohl das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd, als auch das basische, der Turpeth, $3HgO, SO_3$ oder $2HgO + HgSO_4$, verwandeln sich in diese Verbindung, wenn sie mit Ammoniakflüssigkeit digerirt werden. Sättigt man concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und lässt man die Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure verdampfen, so scheidet sich die Verbindung, nach Millon, in Krusten aus, welche aus kleinen, glänzenden Krystallen bestehen. Ullgren erhielt sie durch Digestion von Turpeth mit einer Lösung aus schwefelsaurem Ammonium, Hirzel durch heisse Digestion von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium. Auch entsteht sie, wenn man schwefelsaures Mercuridiammonium fein gerieben wiederholt längere Zeit mit Wasser auskocht, bis das Filtrat frei von Schwefelsäure ist (Schmieder[4]):



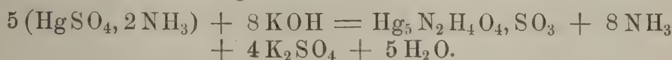
$$4Hg{NH_3 \atop NH_3}{>}SO_4 + 2H_2O = \left(N{Hg \atop Hg}{>}OH_2\right)_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Die Angabe, dass die Verbindung durch Kali und Natron nicht, oder nicht vollständig zerlegt werde, ist von Schmieder widerlegt worden; sie gibt beim Behandeln mit Kalilauge eine noch basischere Verbindung

[1]) Pogg. Ann. 110, 632. — [2]) Pogg. Ann. 55, 82. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 18, 410. — [4]) J. pr. Chem. 75, 147.

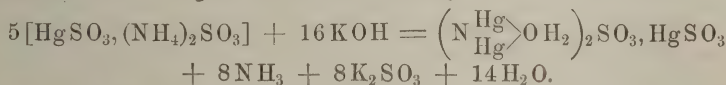
und schliesslich reines Quecksilberoxyd. Die basischere Verbindung resultirt sofort, wenn man eine in der Kälte und vorsichtig bereitete Lösung von Mercuridiammoniumsulfat in verdünnter Schwefelsäure in verdünnte Kalilauge giesst. Sie scheidet sich, unter Entwickelung von Ammoniak, als ein weisser Niederschlag aus und enthält 1 Mol. Quecksilberoxyd mehr als die vorige Verbindung. Die Zusammensetzung derselben ist danach $Hg_5N_2H_4O_4, SO_3$ und ihre Constitution $\left.\begin{matrix} NH_2 \begin{matrix} Hg \\ Hg \\ Hg \end{matrix} \begin{matrix} >O \\ \\ >O \end{matrix} \cdot O \\ NH_2 \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} > O \,.\, O \end{matrix}\right\} SO_2$,

d. h., sie ist Oxytrimercuri-, Oxydimercuriammoniumsulfat. Die Bildung verläuft nach der Gleichung:



$$5(HgSO_4, 2NH_3) + 8KOH = Hg_5N_2H_4O_4, SO_3 + 8NH_3 + 4K_2SO_4 + 5H_2O.$$

Schwefligsaures Oxydimercurammonium-Quecksilber, $\left(N \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} > OH_2\right)_2 SO_3 + HgSO_3$, entsteht nach Hirzel als weisser Niederschlag bei Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von schwefligsaurem Quecksilberammonium, entsprechend der Gleichung:



$$5[HgSO_3, (NH_4)_2SO_3] + 16KOH = \left(N \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} > OH_2\right)_2 SO_3, HgSO_3 + 8NH_3 + 8K_2SO_3 + 14H_2O.$$

Es wird beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt und ist in schwefligsaurem Ammonium und in Salzsäure, in letzterer unter Zersetzung, löslich.

Salpetersaure Mercurammoniumsalze. — Der Niederschlag, welcher durch Ammoniakflüssigkeit in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorgebracht wird, ist nicht, wie der durch Kali oder Natron erzeugte Niederschlag, Quecksilberoxydul, sondern ist eine ammoniakalische Quecksilberverbindung. Unter verschiedenen Umständen gefällt hat er eine verschiedene Farbe, von tiefem Schwarz bis hellem Grau; dies schon zeigt an, dass seine Zusammensetzung verschieden sein muss. Der sammtschwarze Niederschlag ist von Hahnemann in den Arzneischatz eingeführt und nach ihm *Mercurius solubilis Hahnemanni* genannt worden; er stand zu einer Zeit im hohen Ansehen. Man erhält denselben, im Allgemeinen, wenn man die sehr verdünnte, vollkommen oxydfreie und möglichst wenig freie Säure enthaltende Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls möglichst schnell mit einer solchen Menge sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit vermischt, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt oder doch nur höchst schwach alkalisch wird. Der Niederschlag muss dann möglichst schnell von der Flüssigkeit durch Decantiren getrennt, rasch und nicht sehr anhaltend ausgewaschen und ohne Anwendung von Wärme, bei Ausschluss von Licht, getrocknet werden.

G. Mitscherlich fand in dem *Mercurius solubilis*: 3 Mol. Quecksilberoxydul, 2 Mol. Ammoniak, 1 Mol. Salpetersäureanhydrid ($3Hg_2O, 2NH_3, N_2O_5$); Kane fand nur 2 Mol. Quecksilberoxydul auf 2 Mol. Ammo-

niak und 1 Mol. Salpetersäureanhydrid ($2\,Hg_2O, 2\,NH_3, N_2O_5$), wenn nicht Zersetzung desselben beim Auswaschen stattgefunden hatte. Lefort[1]) fand die Zusammensetzung (den Quecksilbergehalt) nach der Temperatur beim Fällen und der Dauer des Auswaschens sehr verschieden, erkannte auch, dass Gold von dem Präparate amalgamirt werde, dass also metallisches Quecksilber darin enthalten sei, wofür überdies der Umstand spricht, dass das Präparat beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, welche Salpetersäure frei macht, rothe Dämpfe entwickelt (Mohr). Dass es nicht Ammoniak enthält, wie die obigen Analysen angeben, zeigt sein Verhalten gegen Kalilauge, durch welche Ammoniak nur beim Kochen langsam daraus entwickelt wird. Es muss also eine beständige ammoniakalische Quecksilberverbindung enthalten. Wittstein hat Kane's Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen auf das Präparat angewandt, und die Formel $2\,Hg_2O, 2\,NH_3, N_2O_5$ in die Formel $Hg_2{}^{NH_2}_{NO_3}$ umgewandelt, nach welcher es ein salpetersaures Quecksilberoxydul ist, in welchem ein Nitratrest NO_3 durch NH_2 ersetzt ist (Mercuronitratamid). Man kann es auch als ein salpetersaures Ammonium betrachten, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch Hg_2 ersetzt sind, $NHg_2H_2 . NO_3$ (Mercuroammoniumnitrat).

Beachtet man beim Fällen der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls die oben angegebenen Umstände nicht, wendet man die Ammoniakflüssigkeit concentrirt oder in grösserer Menge an, nimmt man die Quecksilberlösung concentrirt oder sauer, hält man die Temperatur nicht niedrig, so resultirt, wie gesagt, ein mehr oder weniger grauer Niederschlag, indem sich der schwarzen Verbindung weisse Verbindungen beimischen. Das Ammoniak hat nämlich grosse Neigung, mit Quecksilberoxyd ammoniakalische Verbindungen zu bilden; es veranlasst daher das Zerfallen des Quecksilberoxyduls in Quecksilber und Quecksilberoxyd, um so mehr, je concentrirter, bei je höherer Temperatur und in je grösserer Menge es einwirkt. Diese Quecksilberoxydverbindungen sind aber weiss. Auch muss man berücksichtigen, dass die Lösung des salpetersauren Ammoniums, welche entsteht, auf den Niederschlag einwirkt, in der Weise, wie Ammoniumsalzlösungen überhaupt auf die Quecksilberoxyde einwirken (siehe oben), dass nämlich auch dadurch ammoniakalische Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung entstehen können, welche ebenfalls weiss sind. Selbst der schwarze Niederschlag, der *Mercurius solubilis*, ist nicht völlig frei von solchen secundären Zersetzungsproducten zu erhalten, daher die Verschiedenheit seiner Zusammensetzung und daher namentlich der Gehalt an metallischem Quecksilber.

Wie die Sachen stehen, muss also darauf gehalten werden, dass die Apotheker das officinelle Präparat genau nach der Vorschrift der Landespharmacopoe darstellen. Die *Pharmacopoea Germanica* hat dasselbe nicht mehr aufgenommen. Die preussische Pharmacopoe liess 9 Unzen 2 Drachmen (oder 278 g) frisch bereitete Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul von 1·100 specifischem Gewicht mit 24 Unzen (oder 720 g) destillirtem Wasser verdünnen, in diese Flüssigkeit $1^1/_2$ Unzen (oder 45 g) Ammoniakflüssigkeit (von 0·960 specifischem Gewicht), die mit 4 Unzen (oder 120 g) Wasser verdünnt war, unter beständigem Rühren eintröpfeln, den entstan-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 56, 249.

denen Niederschlag sogleich auf ein Filter bringen, mit 5 Unzen (oder 150 g) Wasser auswaschen und zwischen Fliesspapier an einem dunkeln Orte ohne Anwendung von Wärme trocknen.

Die gute Beschaffenheit des *Mercurius solubilis* gibt sich im Allgemeinen schon durch die dunkelschwarze Farbe zu erkennen. In einem Platinlöffel erhitzt wird er gelb, unter Ausgabe von salpetrigen Dämpfen, das rückständige Oxyd muss bei stärkerem Erhitzen ganz verschwinden. (Mit Kali gefälltes Quecksilberoxydul, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*, gibt keine salpetrige Dämpfe; *Aethiops mineralis* verbrennt mit Schwefelflamme, *Ferrum oxydulatum nigrum* ist feuerbeständig.)

Salpetersaure Oxydimercurammoniumsalze. — Wird eine verdünnte, nicht sehr saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt, so entsteht ein milchweisser, nicht körniger Niederschlag, der lange suspendirt bleibt. G. Mitscherlich fand die Zusammensetzung desselben zu $3HgO, 2NH_3, N_2O_5$, wonach er als Verbindung von Oxydimercuriammoniumnitrat und Mercuriammoniumnitrat, $NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}ONO_3, NH_2HgNO_3 + H_2O$, betrachtet werden kann. Früher pflegte die Verbindung Mitscherlich's ammoniakalisches basisches Salz genannt zu werden.

Durch Kochen mit Wasser wird das Ansehen der vorstehend beschriebenen Verbindung geändert, sie wird dichter und körnig; es entsteht eine Verbindung, welche man Soubeiran's ammoniakalisches Salz genannt hat und die aus Oxydimercuriammoniumnitrat, $NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}O.NO_3$, besteht.

Kocht man die nach Mitscherlich benannte Verbindung mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit, unter Zusatz von salpetersaurem Ammonium, so löst sich ein Theil, und beim Erkalten der Lösung oder beim Verdunsten des Ammoniaks scheiden sich blassgelbe, krystallinische Platten aus, welche nach Mitscherlich 2 Mol. Quecksilberoxyd, 1 Mol. Salpetersäureanhydrid und 2 Mol. Ammoniak enthalten ($2HgO, 2NH_3, N_2O_5$, basisches salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak). Die Verbindung kann betrachtet werden als: $2NH_2HgNO_3 + H_2O$ (Mercuriammoniumnitrat). Kane macht sie durch Verdoppelung der Formel zu einer Verbindung von Soubeiran's Salz mit salpetersaurem Ammonium, $NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}O.NO_3 + NH_4NO_3$. Millon hält sie für eine Verbindung von salpetersaurem Mercuramin und salpetersaurem Ammonium. — Auch nach Hirzel's Ansicht kann sie als eine Verbindung von Soubeiran's Salz und salpetersaurem Ammonium betrachtet werden.

Soubeiran's Salz löst sich in einer kochenden concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammonium in beträchtlicher Menge auf, und die Lösung gibt beim Erkalten kleine, sehr glänzende Nadeln, welche Kane zuerst beobachtete und analysirte. Sie werden Kane's ammoniakalisches basisches Salz genannt und enthalten die Elemente von 2 Mol. Quecksilberoxyd und 3 Mol. salpetersaurem Ammonium. Man kann sie als eine Verbindung von Oxydimercurammoniumnitrat und salpetersaurem Ammonium, $NH_2{}^{Hg}_{Hg}{>}ONO_3, 2NH_4NO_3$, betrachten.

Der Niederschlag, welcher durch Ammoniakflüssigkeit in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds entsteht, wenn erstere in starkem Ueberschusse angewandt wird, scheint von veränderlicher Zusammensetzung zu sein. Zuweilen hat er die Zusammensetzung des salpetersauren Oxytrimercuriammoniums, $NH_2Hg\left\langle{}^{Hg>O}_{Hg>O}\right\rangle NO_3$ (Nessler, Schrötter a. a. O.).

Durch anhaltendes Behandeln von Quecksilberoxyd anfangs mit kalter, dann mit kochender Lösung von salpetersaurem Ammonium erhielt Hirzel eine Verbindung, welche der Formel $Hg_3N_2 + 2(3HgO, N_2O_5)$ entsprach (a. a. O.), und die vielleicht die Constitutionsformel $2\,NHgHg\left\langle{}^{Hg>O}_{Hg>O}\right\rangle NO_3, HgNO_3$ besitzt.

Phosphorsaures Oxydimercuriammonium-Quecksilber, $Hg\left[N{}^{Hg}_{Hg}{>}OH_2\right]PO_4$, entsteht nach Hirzel durch Einwirkung einer kochenden Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Ammonium, $(NH_4)_2HPO_4$, auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd als weisses Pulver, das mit Kalilauge gekocht nicht Ammoniak entwickelt, aber mit einer Lösung von Jodkalium oder Schwefelkalium unter Abgabe des Stickstoffs als Ammoniak zerlegt wird. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

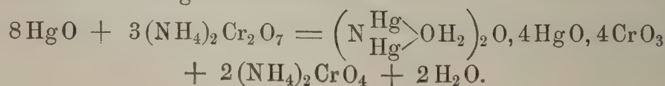


$$3\,HgO + (NH_4)_2HPO_4 = Hg\left[N{}^{Hg}_{Hg}{>}OH_2\right]PO_4 + NH_3 + 2\,H_2O.$$

Bei Anwendung von arsensaurem Ammonium erhält man arsensaures Mercuriammonium-Quecksilber, $Hg(NH_2Hg)AsO_4$.

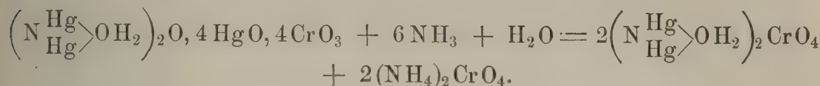
Kohlensaures Oxydimercuriammonium, $\left(N{}^{Hg}_{Hg}{>}OH_2\right)_2CO_3$, entsteht nach Millon beim Einrühren der Base in Wasser und Durchleiten von Kohlensäure, nach Hirzel, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd mit Wasser verreibt und einige Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium kocht. Die Verbindung enthält $^1/_2$ Mol. Wasser, ist getrocknet gelblichweiss, entwickelt beim Kochen mit Kali kein Ammoniak, gibt aber allen Stickstoff als Ammoniak mit Lösungen von Jodkalium oder Schwefelkalium ab. Durch Behandeln von gefälltem Quecksilberoxyd mit kohlensaurem Ammonium in der Kälte und bei Ausschluss von Licht erhielt Hirzel eine weisse Verbindung, worin 1 Mol. H_2O enthalten war.

Chromsaures Oxydimercurammonium-Quecksilber, $\left(N{}^{Hg}_{Hg}{>}OH_2\right)_2CrO_4, 3\,HgCrO_4, HgO$. — Diese Verbindung wird nach Hirzel durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit saurem Ammoniumchromat erhalten und bildet getrocknet ein schweres, schön orangerothes, etwas sandiges Pulver, das sich beim Erhitzen im Rohr unter schwacher Explosion, bei Luftzutritt unter lebhaftem Funkensprühen zersetzt. Es bildet sich nach der Gleichung:



$$8\,HgO + 3\,(NH_4)_2Cr_2O_7 = \left(N{}^{Hg}_{Hg}{>}OH_2\right)_2O, 4\,HgO, 4\,CrO_3 + 2\,(NH_4)_2CrO_4 + 2\,H_2O.$$

Digerirt man dies Salz längere Zeit mit Ammoniak, so erhält man das Chromsaure Oxydimercuriammonium, $\left(N\frac{Hg}{Hg}\!>\!OH_2\right)_2CrO_4$, als hellcitronengelbes Pulver:



$$\left(N\frac{Hg}{Hg}\!>\!OH_2\right)_2O, 4HgO, 4CrO_3 + 6NH_3 + H_2O = 2\left(N\frac{Hg}{Hg}\!>\!OH_2\right)_2CrO_4 + 2(NH_4)_2CrO_4.$$

Dimercurammoniumsalze.

Dimercuriammoniumhydroxyd, $NHg_2.OH + H_2O$. — Diese Verbindung, welche mit dem Oxydimercuriammoniumhydroxyd, $NH_2\frac{Hg}{Hg}\!>\!O.OH$, isomer ist, entsteht nach Weyl[1]) beim Sättigen von gelbem Quecksilberoxyd mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur, am besten unter Druck und wiederholtem Zerreiben des erhaltenen Productes, oder wenn man Quecksilberoxyd mehrere Stunden mit alkoholischem Ammoniak schüttelt und im Ammoniakstrome bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Es bildet, wenn das Licht völlig abgehalten wurde, ein rein gelbes, sonst helleres Pulver, das sich bei raschem Erhitzen bräunt und dann mit grosser Heftigkeit explodirt. Es wird von Wasser unter Abgabe von Ammoniak zersetzt, indem ein weisser, unlöslicher, nicht explodirender Körper zurückbleibt. An der Luft zieht es Kohlensäure an, gibt aber gleichzeitig Ammoniak ab; verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Wasser, erwärmte Salz- oder Salpetersäure lösen es unter Bildung von Quecksilber- und Ammoniumsalzen.

Erhitzt man die Verbindung im trocknen Ammoniakstrome auf 80 bis 85°, so verliert sie 1 Mol. Wasser, indem Dimercuriammoniumhydroxyd, $NHg_2.OH$, als hellbraunes Pulver entsteht, das bei 100° und bei Lichtabschluss im trocknen Ammoniakstrome in dunkelbraunes Dimercuriammoniumoxyd, $(NHg_2)_2O$, übergeht. Letzteres entsteht auch bei der Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Quecksilberoxyd. Es explodirt beim Erhitzen, Stossen oder Reiben in der Achatschale mit grosser Heftigkeit, ähnlich wie das von Hirzel dargestellte Stickstoffquecksilber, das nach Weyl mit diesem Oxyd identisch ist. Mit Wasser geht es leicht in das Hydrat $NHg_2OH + H_2O$ über, Salzsäure oder Salpetersäure lösen es leicht und ohne Rückstand. Kohlensäure wirkt nicht darauf ein. Trockne Salzsäure führt es rasch und unter Wärmeentwickelung in Quecksilberchlorid und Salmiak (und Wasser?) über:



$$(NHg_2)_2O + 10HCl = H_2O + 2NH_4Cl + 4HgCl_2.$$

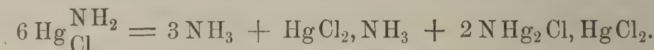
Dimercuriammoniumchlorid, NHg_2Cl, entsteht beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit kalter alkoholischer Salzsäure oder durch Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf das durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. Quecksilberoxyd mit 1 Mol. Quecksilberchlorid erhaltene Oxychlorid und Ueberleiten von Luft bei 150° über die

---

[1]) Pogg. Ann. **121**, 601; **131**, 539.

entstandene citronengelbe Masse zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks. Es bildet ein gelbes Pulver, welches von Wasser selbst beim Kochen nicht angegriffen wird, von kalter Salzsäure nur schwierig und langsam gelöst und von heisser Kalilauge unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd völlig zersetzt wird. Beim Erhitzen auf 300° zerfällt es plötzlich in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoff (Weyl).

Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid, $2\,NHg_2Cl, HgCl_2$, bleibt, wie schon S. 1136 angegeben, zurück, wenn Mercurichloramid in einer in ein leichtflüssiges Metallgemisch eintauchenden Retorte sehr vorsichtig erhitzt wird, bis Calomel zu sublimiren beginnt:



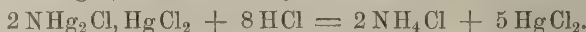
$$6\,Hg{}^{NH_2}_{Cl} = 3\,NH_3 + HgCl_2, NH_3 + 2\,NHg_2Cl, HgCl_2.$$

Es bildet kleine, rothe, dem Quecksilberoxyd ähnliche Krystallschuppen, welche sich in heisser Salzsäure ohne Gasentwickelung zu Salmiak und Quecksilberchlorid lösen:



$$2\,NHg_2Cl, HgCl_2 + 8\,HCl = 2\,NH_4Cl + 5\,HgCl_2,$$

dagegen von concentrirter Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Alkalilösungen selbst beim Kochen nicht verändert werden (E. Mitscherlich[1]). Beim Siedepunkte des Quecksilbers zerfällt die Verbindung in Stickgas, Calomel und Quecksilber:



$$2\,NHg_2Cl, HgCl_2 + 8\,HCl = 2\,NH_4Cl + 5\,HgCl_2.$$

Dimercuriammoniumjodid, NHg_2J. — Die Verbindung wird entsprechend dem Chlorid, durch Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf das durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. Quecksilberoxyd und 1 Mol. Quecksilberjodid erhaltene Oxyjodid dargestellt und bildet ein braunes Pulver, das sich beim Erhitzen mit blauem Lichte zersetzt. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Salzsäure und durch Kochen mit Kali oder Chlorkaliumlösung wird es zersetzt (Weyl).

Dimercuriammoniumselenat, $(NHg_2)_2SeO_4 + 2\,H_2O$, wird nach Cameron und Davy[2]) erhalten, wenn man frisch bereitetes und noch feuchtes, basisches selensaures Quecksilberoxyd, $HgSeO_4, 2\,HgO$, in starkem Ammoniak löst und die Lösung durch Zasatz von viel Wasser fällt. Es scheidet sich dann als weisser Niederschlag aus, der sich am Lichte schwärzt und beim Erhitzen zersetzt.

Quecksilber und Phosphor.

Eine Verbindung der beiden Elemente von bestimmter Zusammensetzung ist nicht bekannt. Nach Pelletier erhält man ein Phosphorquecksilber als schwarze, mit dem Messer schneidbare Masse beim Erwärmen

---

[1]) J. pr. Chem. 19, 453. — [2]) Chem. News. 44, 63.

von fein vertheiltem Quecksilber (*Aethiops per se*) mit 1·5 Thln. Phosphor oder beim Digeriren von 2 Thln. Quecksilberoxyd mit 1·5 Thln. Phosphor und Wasser neben phosphorsaurem Quecksilberoxyd. Davy erhielt eine braunrothe Masse von Phosphorquecksilber durch Einwirkung von Phosphordampf auf Calomel, Boullay beim Kochen von Phosphor mit wässerigem Quecksilberchlorid, und H. Rose gibt an, dass Phosphorquecksilber als pomeranzengelbes Sublimat durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf trocknes, schwach erwärmtes Quecksilberchlorid entstehe. Alle diese Substanzen zerfallen beim Erhitzen ganz oder theilweise in Quecksilber und Phosphor. Durch Erhitzen der beiden Elemente im zugeschmolzenen Glasrohre unter erhöhtem Druck entsteht nach O. Emmerling [1]) kein Phosphorquecksilber.

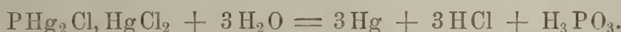
Phosphorwasserstoff und Quecksilbersalze.

Dimercuriphosphonium-Quecksilberchlorid, $P_2Hg_3, 3\,HgCl_2, 3\,H_2O$ oder $2(PHg_2Cl, HgCl_2) + 3\,H_2O$. — Phosphorwasserstoff bringt in einer (wässerigen oder weingeistigen) Lösung von Quecksilberchlorid einen Niederschlag hervor, der anfangs schwärzlich ist, bald aber gelb wird und dann die angegebene Zusammensetzung besitzt. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:



$$3\,HgCl_2 + PH_3 = PHg_2Cl, HgCl_2 + 3\,HCl.$$

Die Flüssigkeit enthält also freie Salzsäure. Man muss die Verbindung rasch mit kaltem Wasser waschen und im Vacuum über Schwefelsäure trocknen. Sie enthält dann 3 Mol. Wasser. Bei 60 bis 70^0 wird sie durch Wasser grau und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Quecksilber, welches sich ausscheidet, und in Salzsäure und phosphorige Säure, welche in Lösung gehen:



$$PHg_2Cl, HgCl_2 + 3\,H_2O = 3\,Hg + 3\,HCl + H_3PO_3.$$

Dieselbe Zersetzung erfolgt allmälig auch bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft. Alkalien wirken wie das Wasser, und verdünnte Salpetersäure scheidet Calomel aus, indem unter Entwickelung von Stickoxyd Phosphorsäure sich bildet. Beim Erhitzen in einer Retorte entweichen Salzsäure und Quecksilberdampf und es hinterbleibt Phosphorsäure (H. Rose [2]).

Die Verbindung von Quecksilberchlorid und Phosphorpentachlorid ist schon bei ersterem, S. 1079, beschrieben.

Dimercuriphosphonium-Quecksilbersulfat, $P_2Hg_3, 6\,HgO, 4\,SO_3, 4\,H_2O$ oder $(PHg_2)_2SO_4, 3\,HgSO_4, 2\,HgO + 4\,H_2O$, entsteht als gelber, bald weiss werdender Niederschlag beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine wässerige, angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Derselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen, gepresst und dann im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Er ist in Königswasser völlig löslich und wird beim Erhitzen zersetzt (H. Rose [3]).

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 152. — [2]) Pogg. Ann. 40, 75. — [3]) Pogg. Ann. 40, 75.

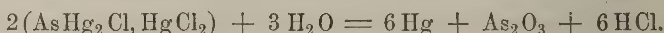
Dimercuriphosphonium-Quecksilbernitrat, $P_2Hg_3, 6HgO, 3N_2O_5$ oder $2[PHg_2NO_3, Hg(NO_3)_2], 3HgO$, wird beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd erhalten und bildet nach dem Trocknen im Vacuum ein gelbes, an der Luft durch Aufnahme von Wasser weiss werdendes Pulver, das bei gelindem Erhitzen oder beim Stoss heftig verpufft (H. Rose a. a. O.).

Quecksilber und Arsen.

Eine Verbindung beider, die auf 5 Thle. Quecksilber 1 Thl. Arsen enthält, entsteht nach Bergman beim Erhitzen von gepulvertem Arsen mit Quecksilber. Wichtiger sind einige Verbindungen, welche neben Arsen und Quecksilber noch Chlor enthalten.

Chlorarsenquecksilber.

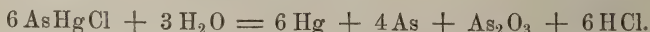
Dimercuriarsonium-Quecksilberchlorid, $AsHg_3Cl_3$ oder $AsHg_2Cl, HgCl_2$. — Diese Verbindung entsteht als braungelber Niederschlag beim Einleiten von Arsenwasserstoff in Quecksilberchloridlösung. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser muss die Verbindung schnell im Vacuum getrocknet werden, da sie sich mit Wasser in Quecksilber, Salzsäure und arsenige Säure zersetzt:



$$2(AsHg_2Cl, HgCl_2) + 3H_2O = 6Hg + As_2O_3 + 6HCl.$$

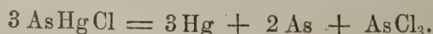
Beim Erhitzen gibt die Verbindung ohne Gasentwickelung Arsen, Calomel und ein gelbrothes Sublimat, das vielleicht aus unveränderter Verbindung besteht (H. Rose[1]).

Mercurarsinchlorid, $AsHgCl$. — Wird ein inniges Gemenge von 3 Thln. Quecksilberchlorür mit 1 Thl. metallischem Arsen in einer Retorte im Sandbade so stark erhitzt, dass der grösste Theil sublimirt, so besteht das Sublimat aus zwei Lagen, einer zunächst am Glase befindlichen braunen, gelb gefleckten und einer darüber befindlichen hellgelben, zum Theil in Tetraëdern krystallisirten. Diese letztere hat nach Capitaine[2]) die oben angegebene Zusammensetzung. Sie wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, es scheidet sich Arsenamalgam aus und in die Flüssigkeit gehen arsenige Säure und Salzsäure:



$$6AsHgCl + 3H_2O = 6Hg + 4As + As_2O_3 + 6HCl.$$

Auch an der Luft und besonders im Lichte wird sie oberflächlich zersetzt, indem sie sich grau, dann schwarz färbt. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt sie nach der Gleichung:



$$3AsHgCl = 3Hg + 2As + AsCl_3.$$

---

[1]) Pogg. Ann. 51, 423. — [2]) J. Pharm. 25, 559; J. pr. Chem. 18, 422.

Neben den gelben Krystallen der beschriebenen Verbindung bemerkt man auf der darüber befindlichen braungelben Schicht noch grössere hyacinthrothe Krystalle, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $AsHg_2Cl_2$ oder $2 AsHgCl, Hg_2Cl_2$ haben, aber noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten sind und sich wie die vorhergehende Verbindung verhalten.

Amalgame.

Die Verbindungen oder Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen werden Amalgame genannt (S. 22). Die flüssigen Amalgame enthalten häufig feste Amalgame, Verbindungen in bestimmten Verhältnissen, in Quecksilber suspendirt, indem sie beim Pressen festes Amalgam zurücklassen.

Kalium- und Natrium-Amalgam werden durch Eintragen von Kalium und Natrium in erwärmtes Quecksilber erhalten, bei möglichstem Ausschluss der Luft, oder indem man jene Metalle mit ihren blanken Schnittflächen mit Hülfe eines eisernen Gegenstandes auf Quecksilber aufdrückt. Die Bildung dieser Amalgame erfolgt unter starker Erhitzung, gleichsam unter Verpuffung, und selbst bei geringem Gehalte an Kalium und Natrium sind sie starr. Kaliumamalgam ist flüssig, wenn es auf 1 Thl. Kalium mehr als 70 Thle. Quecksilber, Natriumamalgam dickflüssig, wenn es auf 1 Thl. Natrium 100 Thle., breiartig, wenn es auf dieselbe Menge 80 Thle., und fest, wenn es weniger Quecksilber enthält.

Zur Darstellung des Amalgams erhitzt man Quecksilber in einem geräumigen hessischen Tiegel [1]) über dem Bunsen'schen Brenner auf etwa 150° und trägt dann das in Stücke geschnittene Alkalimetall allmälig ein, indem man den Deckel des Tiegels mit der Zange oben emporhebt, rasch das Metallstück hineinwirft und den Deckel schnell wieder auflegt. Bei jedesmaligem Einwerfen muss eine Feuererscheinung und lautes Zischen eintreten; ist dies nicht der Fall, so war das Quecksilber nicht heiss genug und man muss das aufschwimmende Metall mit einem Glasstabe herunterdrücken, bis zur eingetretenen Verbindung. Man kann auf diese Weise ohne jede Gefahr und in sehr kurzer Zeit grosse Mengen von Amalgam darstellen.

Im krystallisirten Zustande und von constanter Zusammensetzung ist ein Kaliumamalgam, $Hg_{24}K_2$, erhalten worden. Es entsteht so durch Zusammenschmelzen der Elemente bei sorgfältigem Luftabschlusse in berechneter Menge [2]), oder wenn man dreiprocentiges Natriumamalgam mit wässerigem kohlensaurem Kalium oder Kalihydrat (nicht mit essigsaurem Kalium oder Chlorkalium) zusammenbringt. Im letzteren Falle wird das Amalgam in harten, glänzenden Würfeln mit Rhombendodekaëder- und einzelnen Octaëderflächen erhalten, die bis 5 mm Seitenlänge haben können. In verschlossenen Gefässen lassen sich die Krystalle unverändert aufbewahren, an feuchter Luft zerfliessen sie (Kraut und Popp [3]). Auch ein Amalgam, $Hg_{20}K_2$, ist von Crookewitt durch Zusammenschmelzen

---

[1]) Die Darstellung muss stets unter einer gut ziehenden Capelle ausgeführt werden. — [2]) Crookewitt, J. pr. Chem. 45, 87. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 159, 188.

erhalten. Durch Erhitzen eines kaliumreichen Amalgams auf 440° erhält man die krystallinische Verbindung HgK_2, welche sich an der Luft von selbst entzündet (de Souza[1]).

Bringt man dreiprocentiges Natriumamalgam statt mit den genannten Kaliumverbindungen mit kohlensaurem Natrium oder Natronhydrat oder auch mit nicht zu viel Wasser zusammen, so erhält man nach Kraut und Popp lange Nadeln des Amalgams $Hg_{12}Na_2$, die durch Abpressen von dem Quecksilber getrennt werden können. Erhitzt man ein natriumreiches Amalgam auf 440°, so hinterbleibt nach de Souza die krystallinische Verbindung Hg_2Na_6. Kalium- und Natriumamalgam zersetzen sich unter Wasser langsam, indem Wasserstoff entwickelt wird, rascher wenn das Wasser angesäuert ist. Es wird in der organischen Chemie vielfach als Reductionsmittel (Reduction in alkalischer Lösung) angewandt und dient auch zur Darstellung organischer Quecksilberverbindungen. Zu letzterem Zwecke ist stets nur ein sehr wenig alkalimetallhaltiges Amalgam (meistens Natriumamalgam) anwendbar[2]).

Das Ammoniumamalgam ist schon S. 472 u. f. ausführlich besprochen worden.

Calcium-, Strontium- und Baryumamalgam lassen sich, wie schon bei den einzelnen Metallen angegeben ist (S. 525, 630, 648), entweder durch Elektrolyse oder durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die concentrirte, wässerige Lösung der Chloride darstellen. Magnesium vereinigt sich mit Quecksilber in der Hitze unter heftiger Reaction (S. 716) und wird nach Klauer[3]) auch durch Einwirkung von Kalium- oder Natriumamalgam auf Bittersalzlösung erhalten. Es ist nach Bussy auch bei grossem Gehalte an Quecksilber fest. Nach Davy oxydirt es sich in reinem Wasser nur langsam, nach Wanklyn und Chapman[4]) dagegen schneller als Natriumamalgam.

Zink, Blei, Zinn und Wismuth lösen sich in erwärmtem Quecksilber sehr leicht auf. Das Wismuthamalgam ist sehr dünnflüssig und macht auch andere Amalgame dünnflüssig. Ein Amalgam, $HgBi_2$, erhält man nach Crookewitt durch Eingiessen von geschmolzenem Wismuth in erwärmtes Quecksilber und Auspressen des Ueberschusses des letzteren durch sämisch Leder. Specifisches Gewicht 10·45. Calvert und Johnson beschreiben noch die Amalgame:

	Specifisches Gewicht
$HgBi$ . . .	11·208
$HgBi_2$ . . .	10·693
$HgBi_3$ . . .	10·474
$HgBi_4$ . . .	10·350
$HgBi_5$ . . .	10·240

Werden 284 Wismuth, 118 Zinn und 201 Blei im feinzertheilten Zustande bei + 18° C. in 1616 Thle. Quecksilber eingetragen, so erfolgt, nach Döbereiner[5]), in Folge der schnellen Verflüssigung der starren Metalle eine Abkühlung bis — 10° C.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 9, 1050. — [2]) Vergl. noch über Amalgame V. Merz und W. Weith, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1881, 1438. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 10, 89. — [4]) Chem. Soc. J. [2] 4, 141. — [5]) Schweigg. J. 42, 182.

Ein Amalgam von 100 Quecksilber, 175 Zinn, 310 Blei, 500 Wismuth, welches bei 70·5° C. vollkommen flüssig ist und welches erst bei 60° C. erstarrt, eignet sich zum Ausspritzen anatomischer Präparate (Göbel[1]).

Das Zinkamalgam wird durch Vermischen von geschmolzenem Zink mit Quecksilber erhalten, oder durch Verreiben von 1 Zinkfeile, 4 Quecksilberchlorid und 2 Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Quecksilber. Ein Amalgam aus 1 Thl. Zink und 12 Thln. Quecksilber dient zur sogenannten falschen Vergoldung des Kupfers, indem man das Kupfer unter Zusatz von Weinstein und Salzsäure mit dem Amalgame siedet. Es entsteht, wie man erkennt, Messing an der Oberfläche des Kupfers.

Ein Zinkamalgam, Hg_2Zn_3, lässt sich wie das Wismuthamalgam, $HgBi_2$, darstellen. Es hat ein specifisches Gewicht von 10·81, zeigt eine blaue zinkähnliche Farbe und ist sehr spröde (Crookewitt). Nach Joule[2]) erhält man durch Lösen von Zink in Quecksilber und Auspressen ein Amalgam, $HgZn_2$.

Cadmium löst sich langsam in der Kälte, schnell bei gelindem Erwärmen in Quecksilber und liefert nach dem Auspressen des überschüssigen Quecksilbers ein krystallisirtes Amalgam von der Zusammensetzung Hg_5Cd_2 und dem specifischen Gewichte 12·615 (Crookewitt). Wird das Quecksilber völlig mit Cadmium gesättigt, so erhält man ein hartes und brüchiges, silberweisses, in Octaëdern anschiessendes Amalgam, das nach der Formel Hg_2Cd zusammengesetzt ist, bei 75° schmilzt und schwerer als Quecksilber ist (Stromeyer).

Das, wie schon gesagt, leicht zu erhaltende Zinnamalgam ist zinnweiss, und wenn nicht zu viel Quecksilber vorhanden, fest und zwar spröde und nach Daubreton in Würfeln krystallisirt. Nach Regnault schmelzen $HgSn$ und $HgSn_2$ erst über 100°. Hg_3Sn_5 wird wie das Amalgem $HgBi_2$ erhalten und hat das specifische Gewicht 9·38. Das specifische Gewicht anderer Zinnamalgame ist

	nach Kupffer[3])	nach Calvert und Johnson[4])	nach Holzmann und Matthiessen[5])
Hg_2Sn . . .	11·3816	—	11·459
$HgSn$ . . .	10·3447	10·255	10·369
$HgSn_2$ . . .	9·3185	9·314	9·366
$HgSn_3$ . . .	8·8218	8·805	—
$HgSn_4$ . . .	—	8·510	—
$HgSn_5$ . . .	—	8·312	—
$HgSn_6$ . . .	—	8·151	—

Das Amalgam von Zinn und Quecksilber dient zum Belegen des Spiegelglases, zur Anfertigung der Spiegel. Man breitet Stanniol auf einer glatten Tafel von Marmor aus, verreibt auf demselben mittelst eines Hasenlaufes etwas Quecksilber und giesst auf das so angequickte Zinn mehrere Linien hoch Quecksilber. Man schiebt hierauf die Glastafel über einen Papierstreifen in das Quecksilber, beschwert sie mit Gewichten, durch welche das überschüssige Quecksilber ausgedrückt wird und das

1) Schweigg. J. **48**, 486. — 2) Chem. Gaz. 1850, 339. — 3) Ann. chim. phys. **40**, 293. — 4) Phil. Mag. [4] **18**, 354. — 5) Pogg. Ann. **110**, 21; das specifische Gewicht auf den leeren Raum reducirt und specifisches Gewicht des Wassers bei 0° = 1.

Zinnamalgam mit dem Glase in Berührung kommt, und neigt nach einiger Zeit die Tafel mehr und mehr, damit das Quecksilber abfliesst (siehe Glas).

Zur Darstellung gekrümmter Spiegel schwenkt man das Glas mit einem Amalgame aus gleichen Theilen Zinn, Blei, Wismuth und dem neunfachen Gewichte Quecksilber aus und lässt die Belegung allmälig fest werden. Oder man nimmt dazu ein Amalgam aus 4 Thln. Zinn und 1 Thl. Quecksilber, und erwärmt das Glas bis zum Schmelzpunkte dieses Amalgams.

Das Amalgam aus 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink und 2 Thln. Quecksilber wird zu den Reibekissen der Elektrisirmaschinen gebraucht (Kienmayer's Amalgam).

Mit Kupfer gibt das Quecksilber ein blassrothes Amalgam. Die Vereinigung beider Elemente geht nicht so leicht vor sich wie bei Zink, Cadmium, Zinn; Kupferblech oder Draht nehmen aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber Queksilber auf und werden dadurch spröde, verlieren aber an der Luft allmälig wieder das Quecksilber. Das Kupferamalgam ist ziemlich hart, von feinkörnig-krystallinischem Gefüge, wird beim Zerreiben im Mörser allmälig sehr plastisch, wird aber nach einiger Zeit von selbst wieder fest. Unterwirft man Kupferamalgam kurze Zeit einem mässigen Drucke, so hat der Rückstand die Zusammensetzung $HgCu$ (Joule). Becquerel[1]) erhielt einmal ein Kupferamalgam in wohlausgebildeten, rhombischen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung bei mehrjähriger Berührung von Quecksilberchlorür mit einem Kupferbleche und Wasser. Die gewöhnliche Darstellung des Amalgams siehe unten. Erhitzt man quecksilberreiche Kupferamalgame, so erhält man bei der Temperatur des siedenden Schwefels ein Amalgam $Cu_{16}Hg$, bei der des siedenden Quecksilbers $Cu_{14}Hg$ und dasselbe beim Erhitzen im Diphenylamindampfe (de Souza[2]).

Gold und Silber lösen sich leicht in Quecksilber auf. Die so entstandenen Amalgame dienen zur Feuervergoldung und Feuerversilberung, indem man das zu vergoldende oder zu versilbernde Metall, namentlich Messing, Tomback u. s. w., mit denselben erhitzt. Damit sich das Amalgam leicht auf dem Metalle ausbreite, wird dasselbe mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bestrichen (angequickt).

In langen, glänzenden, auf einander gewachsenen Säulen erhält man Silberamalgam durch Reduction einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber durch Quecksilber, wobei sich das ausgeschiedene Silber mit einem Theile des Quecksilbers vereinigt (Silberbaum, *Arbor Dianae*). Man bringt, um dies zu demonstriren, einen kleinen Quecksilbertropfen in mässig concentrirte Silbernitratlösung, die sich in einem Becherglase befindet, und lässt das Ganze ruhig stehen. Nach einigen Minuten bedeckt sich das Quecksilber mit glänzenden Blättchen und Nadeln, die bald zu zolllangen, die ganze Flüssigkeit durchziehenden, prächtig silberglänzenden Krystallnadeln heranwachsen (Heumann). Klaproth bringt in die salpetersaure Lösung von 1 Thl. Silber nach dem Verdünnen mit 24 Thln. Wasser ein Amalgam von 8 Thln. Quecksilber und 1 Thl. Silber, Berzelius wendet ein Amalgam von 7 Thln. Quecksilber und 1 Thl. Silber und ein Gemisch von 3 Thln. gesättigter Silberlösung und 2 Thln. gesättigter

---

[1]) Compt. rend. 56, 237. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1050.

Quecksilberlösung an. E. Dumas[1]) erhielt beim Filtriren von 10 kg silberhaltigem Quecksilber durch Gemsleder Krystalle, die nahezu der Zusammensetzung Ag_2Hg_3 entsprachen. Beim Erhitzen von Silberamalgam auf die Temperatur des siedenden Diphenylamins erhält man ein Amalgam Ag_4Hg, auf die des siedenden Quecksilbers $Ag_{11}Hg$, und auf die des siedenden Schwefels $Ag_{13}Hg$ (de Souza). Silberamalgam findet sich regulär krystallisirt auch in der Natur, namentlich schön in Moschellandsberg in der Pfalz. Es hat bald die Zusammensetzung AgHg, bald Ag_2Hg_3, und bildet häufig sehr flächenreiche Krystalle mit vorherrschenden Rhombendodekaëdern. Specifisches Gewicht 10·5 bis 14. Der ebenfalls in der Natur sich findende Arquerit, $Ag_{12}Hg$, bildet silberweisse Reguläroctaëder vom specifischen Gewichte 10·8.

Amalgame, welche unmittelbar nach der Darstellung teigig, knetbar sind, erhärten mit der Zeit zu einer sehr festen Masse. So ist es z. B. der Fall mit der Spiegelbelegung. Es beruht dieses Erhärten nicht auf einer Verdampfung des Quecksilbers, sondern auf dem Krystallinischwerden der Amalgame oder vielleicht richtiger auf dem Auskrystallisiren eines quecksilberärmeren festen Amalgams, worin sich das übrige Quecksilber eingeschlossen befindet. Drückt und verreibt man solche erstarrte Amalgame, so werden sie wieder teigig und erst allmälig erstarren sie dann wieder. Diese Eigenschaft befähigt die Amalgame, als Zahnkitt dienen zu können. Das erste Amalgam, was für diese Zwecke angewandt wurde, war ein Kupferamalgam. Man gab es später wegen der dunkeln Farbe auf und setzte an seine Stelle das Amalgam einer Legirung von Zinn und Cadmium oder von Cadmium allein.

Zur Darstellung des Kupferamalgams zum Zahnkitt befeuchtet man Kupferpulver, wie es aus Kupfervitriol durch Fällen mit Eisen erhalten wird, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, giesst heisses Wasser darauf und incorporirt dann die erforderliche Menge von Quecksilber. Die anfangs pulverige Masse erlangt unter dem Drucke des Pistills bald die gewünschte Consistenz. Das Amalgam, welches zwischen 25 bis 33 Proc. Kupfer enthalten kann, erstarrt nach einiger Zeit zu einer sehr harten Masse, natürlich um so rascher, je kupferreicher es ist. Bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt schwillt es etwas auf, und es treten Quecksilbertröpfchen an die Oberfläche. Wird es nun in einer Reibschale verrieben, so ist es nach dem Erkalten und nach längerem Reiben so weich, dass man es zwischen den Fingern kneten kann, wie feuchten Thon, besonders wenn man das zwischen den Fingern zusammengeknetete Amalgam abwechselnd mit dem Pistill kräftig drückt. In diesem Zustande kann es in die kleinsten Höhlungen gedrückt werden und erhärtet es, wenn es 30 Proc. Kupfer enthält, nach wenigen Stunden. Es lassen sich mit dem Amalgame Glasröhren hermetisch verschliessen (Pettenkofer[2]).

v. Gersheim[3]) hat zur Darstellung eines solchen Amalgams folgende Vorschrift gegeben: 20, 30 oder 36 Thle. Kupferpulver (je nach den verlangten Härtegraden des Amalgams) werden in einem Porzellanmörser mit Schwefelsäure von 1·85 specifischem Gewicht vollkommen angefeuchtet

---

[1]) Compt. rend. 69, 759. — [2]) J. pr. Chem. 69, 461. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 70, 344.

und dem so entstandenen Brei werden unter Umrühren allmälig 70 Thle. Quecksilber zugemischt. Die Schwefelsäure wird durch kochendes Wasser entfernt. Nach 10 bis 12 Stunden ist das Amalgam so hart, dass es sich poliren lässt. Zur Anwendung wird ein Stück desselben auf 300° R. erhitzt und in einem auf 100° R. erwärmten eisernen Mörser so lange gerieben und gedrückt, bis es wachsartig und knetbar geworden ist. In diesem Zustande ist es ein guter Metallkitt und haftet es auch auf Glas und Porcellan.

Das Zinnamalgam zum Zahnkitt bereitet man durch Verreiben von Stanniol mit Quecksilber. Man bindet das Amalgam in Handschuhleder, presst das überschüssige Quecksilber so kräftig als möglich aus, erwärmt trocken, reibt unter Wasser längere Zeit und wiederholt dies Verfahren. Es entsteht so eine plastische Masse, welche nach einigen Tagen hart wird (Varrentrapp).

Durch das Zinnamalgam kann wohl das Cadmiumamalgam (aus 1 Thl. gefälltem Cadmium und 3 Thln. Quecksilber (König[1]), und das mittelst einer Legirung von Zinn und Cadmium bereitete Amalgam ersetzt werden. Varrentrapp[2]) fand in einer solchen Legirung $^1/_3$ Cadmium, Otto fand in einer solchen fast $^2/_3$ Cadmium; in einer anderen ausserdem noch Gold und Silber. Die Legirung wird gefeilt und mit Quecksilber zur passenden Consistenz verrieben.

Zur Bestimmung und Scheidung des Quecksilbers.

Das Quecksilber wird aus den Lösungen seiner Salze nach H. Rose[3]) am besten als Quecksilberchlorür auf folgende Weise gefällt. Man gibt zu der Lösung Salzsäure, wenn diese, oder wenn ein Chlorid nicht vorhanden ist, setzt dann phosphorige Säure hinzu (durch Zersetzung von Phosphorchlorür mit Wasser erhalten) und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden lang stehen. War dieselbe hinreichend sauer, so ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar. Man sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter und trocknet ihn bei 100° C. Das Vorhandensein von Salpetersäure schadet bei dieser Fällung nicht. Ameisensaures Alkali, anstatt der phosphorigen Säure anzuwenden, ist verwerflich.

Früher war es am gebräuchlichsten, das Quecksilber aus seinen Lösungen durch Zinnchlorür als Metall zu fällen. Dies Verfahren ist nicht so gut als das vorstehend beschriebene, hat namentlich den Nachtheil, dass wegen des Vorhandenseins von Zinn in der abfiltrirten Flüssigkeit, andere Metalle darin nicht so leicht bestimmt werden können.

Auch durch Schwefelwasserstoff lässt sich das Quecksilber vollständig, als Schwefelquecksilber, fällen. Ist in der Flüssigkeit nur Quecksilberoxyd oder eine proportionale Verbindung enthalten, und keine Substanz zugegen, welche zur Ausscheidung von Schwefel Veranlassung gibt, so kann die Menge des Quecksilbers aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers, HgS, berechnet werden. Ist man nicht sicher, dass das Schwefel-

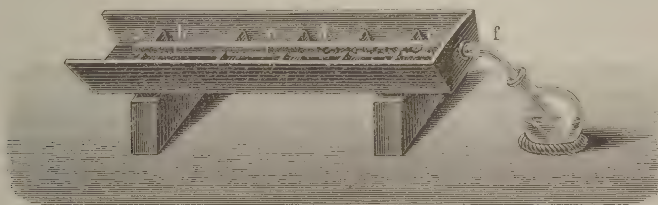
---

[1]) Dingl. pol. J. **147**, 462. — [2]) Ebend. **115**, 466; auch Ann. Chem. Pharm. **73**, 256; vergl. auch Evans in Dingl. pol. J. **115**, 397. — [3]) Pogg. Ann. **110**, 529.

quecksilber eine constante Zusammensetzung habe, so muss dasselbe, mit dem Filter, mit Salzsäure übergossen und durch Digestion, unter Zusatz von chlorsaurem Kalium oxydirt und gelöst werden. Dann wird aus der filtrirten Lösung, welche kein freies Chlor mehr enthalten darf, entweder nochmals durch Schwefelwasserstoff das Sulfid, HgS, oder durch phosphorige Säure das Chlorür, Hg_2Cl_2, gefällt. Ein etwaiger Gehalt des Schwefelquecksilbers an freiem Schwefel lässt sich auch durch Digeriren mit einer Lösung von schwefligsaurem Natrium entfernen (J. Löwe[1]). Auf gleiche Weise operirt man, wenn Schwefelammonium zur Fällung des Quecksilbers angewandt wurde.

Aus den meisten Verbindungen des Quecksilbers destillirt das Metall ab, wenn man dieselben mit einer alkalischen Base, z. B. mit Kalk, erhitzt. Auch dieser Weg zur Bestimmung des Quecksilbers kann eingeschlagen werden; ist aber nicht so bequem und gibt nicht so leicht genaue Resultate, wie der oben zuerst gezeigte Weg. Man bringt in eine Glasröhre, welche 45 cm lang, etwa 12 mm weit ist, ein wenig Magnesit (natürliches kohlensaures Magnesium) oder ein Gemenge von zweifach kohlensaurem Natrium und gepulverter Kreide, darauf eine Schicht gebrannten weissen Marmor, dann das Gemisch der Quecksilberverbindung mit gebranntem Marmor und schliesslich wieder eine Schicht gebrannten Marmor. Die Röhre wird hierauf vorn ausgezogen und in einen stumpfen Winkel gebogen, wie dies Fig. 232 zeigt, dann wird sie in den Verbrennungsofen

Fig. 232.



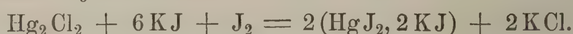
für die Elementaranalyse organischer Substanzen gelegt und eine kleine Vorlage angefügt, worin etwas Wasser befindlich, in das man den herabgebogenen, ausgezogenen Theil der Röhre ein wenig eintauchen lässt. Das Erhitzen der Röhre geschieht nun auf bekannte Weise, nämlich von vorn nach hinten zu fortschreitend. Die Kohlensäure aus dem Kohlensäuresalze im hinteren Theile der Röhre treibt dabei den Quecksilberdampf nach vorn. Das Quecksilber sammelt sich theils in Kügelchen unter dem Wasser, theils bleibt es in dem ausgezogenen Theile der Röhre. Man schneidet diesen ab und spült das Metall in die Vorlage. Es wird dann in einen Porcellantiegel gebracht; durch Fliesspapier wird das Wasser davon weggesogen und dann wird es über Schwefelsäure getrocknet.

Bei dieser Reduction des Quecksilbers darf nicht Kalkhydrat anstatt des gebrannten Kalkes genommen werden, weil sich im Wasserdampfe etwas Quecksilber oxydirt und weil Schwefelwasserstoff entsteht, wenn Schwefelquecksilber vorhanden ist. Calciumsulfhydrat entwickelt nämlich Schwefelwasserstoff.

[1]) J. pr. Chem. 77, 73.

Jodquecksilber lässt sich durch Kalk nicht vollständig zerlegen, wohl aber durch metallisches Kupfer; Quecksilberoxyde können unter Wasserstoffgas reducirt werden. In den Verbindungen der Quecksilberoxyde mit den Säuren des Stickstoffs kann man das Quecksilber nach Marignac[1]) auch als Quecksilberoxyd bestimmen, indem man das betreffende Salz in einer Kugelröhre im Luftstrome vorsichtig erhitzt.

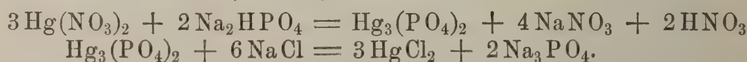
Eine volumetrische Bestimmung des Quecksilbers hat Hempel[2]) darauf gegründet, dass Quecksilberchlorür mit einer Lösung von 1 Aeq. Jod und 3 Aeq. Jodkalium geschüttelt, dieser Jod entzieht, indem lösliches Kaliumquecksilberjodid entsteht:



$$Hg_2Cl_2 + 6\,KJ + J_2 = 2\,(HgJ_2, 2\,KJ) + 2\,KCl.$$

Wird nun eine titrirte Jodlösung angewandt, so kann das zurückbleibende Jod durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bestimmt und so die Menge des entzogenen Jods ermittelt werden. Da man für diese Bestimmung das Quecksilber als Chlorür fällen und nun die Flüssigkeit trennen muss, so scheint es einfacher, dasselbe direct zu wägen. Mohr hat die Methode so abgeändert, dass man nicht nöthig hat, die Trennung von der Flüssigkeit vorzunehmen. Er gibt zu der Quecksilberlösung, welche Salzsäure oder Chlorid enthalten muss, eine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium und macht die Lösung mit Aetznatron alkalisch. Es entstehen Quecksilberchlorür und Eisenoxydoxydul. Auf Zusatz von Salzsäure löst sich letzteres. In der filtrirten Lösung wird dann das unverändert gebliebene Eisenoxydul durch Chamäleonlösung bestimmt.

Eine andere Methode ist von Liebig[3]) angegeben und wenn schon sehr bequem, doch nur einer beschränkten Anwendung fähig. Sie beruht darauf, dass phosphorsaures Natrium aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd einen anfangs flockigen, jedoch bald krystallinisch werdenden weissen Niederschlag fällt, der, so lange er noch flockig ist, sich leicht in Chlornatrium löst, indem phosphorsaures Natrium und Quecksilberchlorid entstehen (S. 1107):



$$3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,Na_2HPO_4 = Hg_3(PO_4)_2 + 4\,NaNO_3 + 2\,HNO_3$$
$$Hg_3(PO_4)_2 + 6\,NaCl = 3\,HgCl_2 + 2\,Na_3PO_4.$$

In einer Lösung von Quecksilberchlorid entsteht daher durch phosphorsaures Natrium kein Niederschlag. Als Kochsalzlösung wendet man $^1/_{10}$-Normallösung an, von der jedes Cubikcentimeter 0·0108 g HgO entspricht; die Lösung des Quecksilbernitrats darf nicht zu sauer und nicht zu concentrirt sein, z. B. nicht mehr als 0·2 g Oxyd in 10 ccm der Lösung enthalten. Zur Ausführung pipettirt man 25 ccm der Kochsalzlösung in ein Becherglas, setzt 3 bis 4 ccm einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natrium hinzu und lässt darauf aus der Bürette so viel der zu untersuchenden Quecksilbernitratlösung hinzutropfen, bis ein bleibender Niederschlag eben entsteht. In den verbrauchten Cubikcentimetern der Quecksilberlösung sind dann $25 \times 0{\cdot}0108$ g HgO = 0·27 g enthalten. Die von Mohr[4]) angegebene Modification, nach welcher man statt phosphorsauren Natriums Ferridcyankalium anwendet, sei hier nur erwähnt, ebenso

[1]) Jahresber. f. Chem. 1849, 504. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 176. — [3]) Daselbst **85**, 307. — [4]) Lehrb. der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 396.

die Methode von Person[1]), welche auf Zusatz einer Lösung von Quecksilberchlorid zu titrirter Jodkaliumlösung bis zur beginnenden bleibenden Ausscheidung von Quecksilberjodid beruht.

Die Scheidung des Quecksilbers von anderen Metallen bietet keine Schwierigkeit dar. Da es zu den Metallen gehört, welche aus den sauren Lösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden, so hat man im Schwefelwasserstoff das Mittel zur Scheidung von den, aus sauren Lösungen dadurch nicht fällbaren Metallen.

Das gefällte Schwefelquecksilber wird durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure nicht zersetzt. Behandelt man daher den, in einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag mit Salpetersäure, so bleibt schwarzes Schwefelquecksilber ungelöst, wenn Quecksilber in der Lösung vorhanden war.

Von vielen der Metalle, welche zu derselben analytischen Gruppe gehören, kann das Quecksilber durch Fällung als Chlorür, wie oben angegeben, geschieden werden, so von Kupfer, Cadmium, auch von Wismuth, wenn hinreichend Salzsäure vorhanden ist. Auf gleiche Weise lässt sich die Scheidung von Antimon und Arsen bewerkstelligen und selbstverständlich auch die Scheidung von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen nicht gefällt werden, so dass die Fällung durch Schwefelwasserstoff überflüssig wird.

Die Scheidung von Blei ist auf diesem Wege nicht möglich, weil Chlorblei mit dem Quecksilberchlorür niederfällt. Das Blei muss daher vor der Fällung des Quecksilbers durch Schwefelsäure fortgeschafft werden. Auch Silber muss begreiflich vorher durch Salzsäure entfernt werden.

---

[1]) J. de pharm. **43**, 477; vergl. Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. **2**, 381.

Metalle der Bleigruppe.

Diese Gruppe wird von zwei Elementen, dem Blei und Thallium, gebildet. Dieselben stehen jedoch nicht in so naher Beziehung zu einander, als die Elemente der bis jetzt betrachteten Gruppen, sondern sind durch mehr äusserliche physikalische Eigenschaften mit einander verbunden. Es sind beides schwere, weiche Metalle, deren basische Oxyde alkalisch reagiren, deren Sulfide schwarz und in Wasser unlöslich sind und deren Chloride weiss und in Wasser schwer löslich sind. Die physikalischen Constanten derselben sind folgende:

	Blei	Thallium
Specifisches Gewicht . . .	11·38	11·86
Atomvolum	18·1	17·1
Schmelzpunkt.	334	290
Atomgewicht	206·4	203·6

Das Blei gehört, wie wir schon 2. Abth., S. 675 sahen, streng genommen in die Kohlenstoffgruppe und ist ein zweiwerthiges und vierwerthiges Element. In seinen anorganischen Verbindungen ist es meistens zweiwerthig, z. B. im Bleioxyd, PbO, Bleichlorid, $PbCl_2$ [1]), und in den meisten anderen Bleisalzen. In dem Bleidioxyd, PbO_2, und dem sehr unbeständigen Bleitetrachlorid, $PbCl_4$ [2]), ist es dagegen vierwerthig. Das Bleidioxyd entspricht dem Kohlendioxyd, dem Siliciumdioxyd, dem Zinndioxyd und bildet wie diese eine zweibasische Säure, $PbO(OH)_2$, und Salze, $PbO(OK)_2$. Lässt man auf $PbCl_2$ Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, einwirken, so entsteht nicht $Pb(C_2H_5)_2$, sondern Bleiteträthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, ebenso unter Anwendung von Zinkmethyl Bleitetramethyl, $Pb(CH_3)_4$. Diese Verbindung hat die der Formel entsprechende Dampfdichte, so dass also die Tetravalenz des Bleis daraus mit Sicherheit hervorgeht. Auch zahlreiche sehr beständige Derivate dieser Verbindungen, wie z. B. $(C_2H_5)_3PbCl$, $(C_2H_5)_3PbOH$, sind dargestellt. — In seinen Salzen ist das Blei häufig den Erdalkalimetallen ähnlich. So sind z. B. die Nitrate und Carbonate isomorph und die Sulfate und Carbonate in Wasser unlöslich oder schwer löslich.

Das Thallium ist in einer Reihe seiner Verbindungen einwerthig und den Alkalimetallen ähnlich, in einer anderen Reihe dreiwerthig. In seinen organischen Verbindungen ist es stets dreiwerthig; es sind aber nur solche organische Verbindungen bekannt, die zugleich ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe u. s. w. enthalten, wie $(C_2H_5)_2TlCl$, $(C_2H_5)_2TlOH$. Eine flüchtige Verbindung wie $(C_2H_5)_3Tl$, deren Dampfdichte sich ermitteln liesse, ist nicht bekannt. Vielleicht gehört das Thallium in eine Gruppe mit Bor, Aluminium, Cer, Lanthan, Didym.

---

[1]) Diese Verbindung hat die der Formel entsprechende Dampfdichte. — [2]) Ueber die Existenz desselben siehe S. 1185.

Blei.

Literatur: Buchholz, A. Gehl. J. 5, 253. — Thomson, A. Gehl. J. 4, 92. — Berzelius, Gilb. Ann. 40, 166, 186; 46, 131; Schw. J. 7, 71. — Winkelblech, Ann. Chem. Pharm. 21, 21; J. pr. Chem. 10, 227. — Bruno Kerl, die Oberharzer Hüttenproducte, Clausthal 1852.

Zeichen Pb (*Plumbum*). — Atomgewicht = 207, nach Stas = 206·9 (O = 16), 206·4 (H = 1).

Das Blei ist eins von den am frühesten[1]) gekannten Metallen. Es findet sich, jedoch nur sehr sparsam, gediegen[2]), häufig und verbreitet aber in Verbindung mit Schwefel, als das Sulfid, PbS, Bleiglanz, welcher das wichtigste Bleierz ist. Ausser dem Bleiglanze kommt noch kohlensaures Blei (Weissbleierz) hier und da in solcher Menge vor, dass es auf Blei verarbeitet werden kann. Phosphorsaures Blei (Grünbleierz), chromsaures Blei (Rothbleierz) und molybdänsaures Blei (Gelbbleierz) sind im Allgemeinen seltener (siehe hüttenmännische Gewinnung des Bleis). Spuren von Blei hat man im Meerwasser und einigen Mineralwässern[3]), auch in einigen Pflanzen, z. B. Fucusarten, gefunden.

Das Metall.

Das im Handel vorkommende Blei ist bisweilen schon sehr rein, enthält gewöhnlich nur geringe Mengen von Kupfer und Eisen und Spuren von Silber. Vollkommen reines Blei erhält man durch Glühen von reinem Blei (aus salpetersaurem Blei bereitet) oder von oxalsaurem Blei in einem Kohlentiegel oder gemengt mit Kohlenpulver (Kienruss), oder dadurch, dass man schwefelsaures Blei gemengt mit ungefähr $^1/_2$ Soda und $^1/_3$ Kohle oder mit schwarzem Fluss (Weinsteinkohle) schmilzt.

Stas[4]) stellt ganz reines Blei aus käuflichem Bleizucker (essigsaurem Blei, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$) in folgender Weise dar. Die Lösung des Bleizuckers wird bei 40 bis 50° mit sehr dünnen Bleiblättern in einem Bleikessel digerirt, um alles etwa vorhandene Silber und Kupfer abzuscheiden, und die filtrirte Lösung in mit Schwefelsäure stark angesäuertes Wasser gegossen, wodurch alles Blei als schwefelsaures Blei gefällt wird. Das Bleisulfat wird, nachdem es völlig ausgewaschen ist, durch Be-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 127. — [2]) So fand Nöggerath dasselbe in Zomelahuacan in Mexiko, v. Reichenbach im Basalttuff von Rautenberg in Mähren (Verh. d. K. K. geol. Reichsanstalt 1859, 53), Igelström bei Pajsberg in Wermland (Berg- und hüttenmänn. Ztg. 25, 21), Chapman am Lake superior (Phil. Mag. [4] 31, 176). Vergl. Zeitschr. der deutsch. geol. Ges. 6, 678. — [3]) Will, Ann. Chem. Pharm. 61, 192. — [4]) Bull. de l'acad. roy. de Belgique 10, 295.

handeln mit einem Gemische von kohlensaurem Ammonium und Ammoniak in kohlensaures Blei und ein Theil des letzteren durch vorsichtiges Erhitzen im Platingefässe in Bleioxyd übergeführt. Die Hauptmenge des kohlensauren Bleis behandelt man mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Salpetersäure, erhitzt zum Sieden, setzt das wie angegeben erhaltene Bleioxyd hinzu, wodurch noch vorhandene Spuren von Eisen gefällt werden, und filtrirt kochend. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Ammonium behandelt und das abgeschiedene ganz reine kohlensaure Blei in einem unglasirten Porcellantiegel mit Cyankalium reducirt. Nach nochmaligem Umschmelzen mit Cyankalium, wobei das Blei eine quecksilberähnliche, convexe Oberfläche zeigen muss, wird es in polirte Gussstahlformen gegossen. Auch kann man aus dem wie angegeben erhaltenen kohlensauren Blei erst Chlorblei darstellen und dieses, mit $^2/_3$ seines Gewichtes kohlensauren Natriums gemengt, in geschmolzenes Cyankalium eintragen.

Das Blei hat eine bläulich grauweisse Farbe und einen starken Metallglanz. Das nach der Methode von Stas dargestellte ist bei Weitem weisser und weicher als das gewöhnliche. Es gehört zu den sehr leicht schmelzbaren Metallen, indem sein Schmelzpunkt nach Dalton und Crighton bei 322°C., nach Rudberg bei 325°C., nach Kupfer und Person bei 334° C. liegt. In höherer Temperatur (nach Carnelley und Williams[1]) zwischen 1450 bis 1600°) verdampft es, besonders bei Luftzutritt; die sich oxydirenden Dämpfe sind sehr giftig. Beim Erstarren zieht es sich beträchtlich zusammen, so dass Kugeln, welche in eine Form gegossen werden, niemals vollkommen rund sind. Es krystallisirt in Octaëdern und kann durch Schmelzen, langsames Erkaltenlassen und Abgiessen des noch nicht erstarrten Antheils in Krystallen erhalten werden. Unter den Hüttenproducten findet es sich ebenfalls bisweilen krystallisirt. Durch Fällung von verdünnten Lösungen seiner Salze mittelst Zink wird es in glänzenden Krystallblättchen erhalten (Bleibaum; siehe unten Bleioxyd).

Nach langsamem Erstarren und Erkalten ist das Blei sehr weich, so dass es vom Fingernagel Eindrücke annimmt, auf Papier gestrichen abfärbt und auf unglasirten Porcellanplatten wie Bleistift gebraucht werden kann. Durch rasches Abkühlen wird es etwas härter, namentlich wenn es bei hoher Temperatur geschmolzen wurde, ebenso durch wiederholtes Umschmelzen, in Folge der Beimengung von Oxyd. Es ist sehr hämmerbar und auch ziehbar, aber seine Zähfestigkeit ist geringer als die jedes andern dehnbaren Metalles, was die Darstellung sehr feiner Drähte aus demselben unmöglich macht. (Ueber Verarbeitung des Bleis siehe hüttenmännische Gewinnung des Bleis.)

Das durch den elektrischen Strom am negativen Pole in Form von Krystallblättern abgeschiedene Blei nimmt nach Wöhler[2]) bei fortdauernder Wirkung des Stromes nach einigen Stunden zuweilen die Farbe des blanken Kupfers an. Nach dem Waschen mit Wasser und Weingeist behalten diese rothen Blätter an der Luft ihre rothe Farbe und werden weder von verdünnter Salz- oder Salpetersäure, noch von Alkalien, leicht von heisser Salpetersäure angegriffen. Im Wasserstoffstrome erhitzt, schmelzen sie erst über 200° zu gewöhnlichem Blei. Wöhler hält dieses rothe Blei für eine allotrope Modification oder einen Bleiwasserstoff, doch

---

[1]) Chem. Soc. J. 35, 563. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 135.

dürfte wohl die Meinung Stolba's[1]), dass die Farbe durch eine dünne Oxydschicht bedingt sei, die richtige sein.

Das specifische Gewicht des Bleis ist sehr bedeutend; es ist nach Reich[2]): 11·37 bei 0°C., gegen Wasser von der grössten Dichtigkeit; bei 18°C. 11·3525 (das uncorrigirte 11·38), nach Deville[3]) das des sehr langsam erkalteten und krystallinischen 11·254, das des in Wasser gegossenen 11·363; nach den neuesten Versuchen von P. Schweitzer[4]) ist das specifische Gewicht 11·345 bis 11·358 bei 4°, 11·352 bis 11·366 bei 23°; es wird durch Hämmern und Auswalzen so gut wie nicht erhöht. Der lineare Ausdehnungscoefficient ist nach Fizeau[5]) bei 40° = 0·00002924, der bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmillionteln = 2·39, die Verlängerung der Längeneinheit beim Erwärmen von 0° auf 100° = 0·002948.

Eine frische glänzende Fläche des Bleis läuft zwar in feuchter Luft sehr schnell an und bedeckt sich mit einem grauen Häutchen, aber da dies fest aufliegt, so schützt es das darunter befindliche Metall vor fernerer Oxydation. In der Glühhitze, beim Schmelzen, wird das Blei leicht oxydirt, es überzieht sich mit einer grauen Haut (Bleiasche), welche nach Berzelius ein Suboxyd ist, das allmälig in gelbes Bleioxyd übergeht. In feiner Zertheilung, z. B. als Bleischwamm, verwandelt es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur völlig in Suboxyd. Man erhält es in diesem Zustande, wenn man auf eine Zinkplatte einen Brei aus schwefelsaurem Blei und Wasser einen Zoll hoch bringt, eine zweite Zinkplatte darauf legt und das Ganze etwas schräg in eine Kochsalzlösung stellt. Nach 9 bis 10 Tagen ist das Bleisalz in eine zusammenhängende Tafel von Bleischwamm umgewandelt, der sich äusserst rasch oxydirt. Unter einer starken Presse wird dies schwammige Blei zu einer biegsamen Bleitafel, die äusserst leicht Eindrücke annimmt, deshalb zu Abformungen benutzt werden kann (Bolley[6]).

Die Wirkung des Wassers auf Blei ist wegen der Verwendung von bleiernen Röhren zu Wasserleitungen höchst beachtenswerth und deshalb Gegenstand vielfacher Versuche gewesen. An Stellen, wo das Blei gleichzeitig mit Wasser und Luft in Berührung sich befindet, bildet sich äusserst schnell weisses Bleihydroxyd (bisweilen in glänzenden Blättchen), welches von dem Wasser in nicht unbedeutender Menge gelöst wird, so dass Schwefelwasserstoffwasser das Wasser bräunt oder schwärzt. Reines Wasser, so Regenwasser und sehr weiches Wasser werden daher in bleiernen Cisternen eine der Gesundheit nachtheilige Menge von Blei aufnehmen, denn das Bleihydroxyd ist sehr giftig. Eben so verhält es sich mit solchem Wasser, wenn es durch Bleiröhren geleitet wird. Das Vorkommen von Salzen, Kohlensäure und organischen Stoffen in dem Wasser ändert die Wirkung desselben auf das Blei bedeutend ab. Wasser, welches einigermaassen hart ist, nimmt nicht so viel Blei auf, dass schädliche Wirkungen zu besorgen stehen. Gehalt an etwas (nicht zu viel) Kohlensäure, besonders aber an saurem kohlensaurem Calcium, verringert die Löslichkeit des Bleioxyds am entschiedensten, nach Einigen auch Gehalt

---

[1]) J. pr. Chem. 94, 113. Auch Schützenberger will durch Elektrolyse einer Bleilösung eine allotrope Modification des Bleis, die durch grosse Affinität zu Sauerstoff ausgezeichnet ist, erhalten haben (Compt. rend. 86, 1265; vergl. dieses Buch 3. Abth., S. 842, Anmerk. 5). — [2]) J. pr. Chem. 78, 330. — [3]) Compt. rend. 40, 769. — [4]) Am. Chemist. 7, 174. — [5]) Compt. rend. 68, 1125. — [6]) Pharm. Centralbl. 1850, 59.

an schwefelsaurem Calcium (Gyps) und geringen Mengen von löslichen Schwefelsäuresalzen. Chloride und vorzüglich Salpetersäuresalze erhöhen die Löslichkeit, auch lösliche Kohlensäuresalze und grössere Mengen von löslichen Schwefelsäuresalzen (Nevius). Am meisten wird die Löslichkeit durch sich zersetzende organische Substanzen begünstigt, weil diese Veranlassung geben zur Bildung von Ammoniak und salpetrigsaurem Ammonium[1]). Bleibleche mit Holz in Berührung werden leicht zerfressen (Ebelmen). Mag daher auch unter Umständen die Benutzung von Bleiröhren zu Wasserleitungen ungefährlich sein, namentlich bei der Vertheilung grosser Wassermassen in Städten, dafür einstehen, dass sie ungefährlich sind und bleiben, kann man nicht [Graham, Miller und Hofmann; Nevius, Noad[2]), Elsner[3]), Horsford[4]), Christiern[5]), Ph. Yorke[6]), Muir[7]), Dumas[8]), Berthelot[9]) u. A.[10]).

Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Blei in dichten Massen, z. B. in Platten, nur wenig angegriffen, weil die entstehenden Salze schwerlöslich sind und auf dem Blei einen festsitzenden Ueberzug bilden. Dass aber warme concentrirte Schwefelsäure etwas Blei löst, geht aus dem Bleigehalte der englischen Schwefelsäure hervor. Beim Verdünnen dieser Säure scheidet sich stets schwefelsaures Bleioxyd ab[11]). Im Allgemeinen wird reines Blei bei Weitem leichter von concentrirter Schwefelsäure angegriffen, als solches, das geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Antimon, enthält.

Das beste Auflösungsmittel für Blei ist die Salpetersäure. Man darf indess nur mässig concentrirte Säure anwenden, weil das salpetersaure Blei in Salpetersäure unlöslich ist. Das Bleioxyd wird sehr leicht von Essigsäure gelöst. Säuren, selbst sehr schwache, begünstigen ausnehmend die Oxydation des Bleis durch den Sauerstoff der Luft.

Die Anwendungen des Bleis sind sehr manchfaltig. Man benutzt Bleiplatten zum Bedecken von Gebäuden, zu Siedepfannen für Alaun und

---

[1]) Medlock, J. pr. Chem. 73, 277. — [2]) Chem. Soc. Qu. J. 4, 20; Jahresber. f. Chem. 1851, 661. — [3]) Elsner, chem. tech. Mittheilungen 1854 bis 1856, S. 24 (sehr wichtig). — [4]) Chem. Gaz. 1849, 297. — [5]) Phil. Mag. J. 21, 158; Chem. News 28, 15. — [6]) Phil. Mag. J. 5, 82. — [7]) Chem. News 25, 294; 33, 102, 125, 145; 34, 223, 234; 35, 82, 110. — [8]) Compt. rend. 77, 1054. — [9]) Das. 77, 1063. Vergl. E. de Beaumont, Compt. rend. 77, 1055; Belgrand, das. 1055, u. 78, 318; Buillaud, das. 77, 1062; Fordos, das. 1099; Bull. soc. chim. [2] 20, 482 u. 484, u. 21, 439; Laval, Compt. rend. 77, 1271; Bobierre, das. 1272, u. 78, 317; Champouillon, das. 77, 1273; Marais, das. 1129; R. Christison, Chem. News 28, 15; Balard, Compt. rend. 78, 392; L. Bessnow, das. 322; Magençon u. Bergert, das. 484; J. Pierre, das. 1265. — [10]) Otto bemerkt hierzu: Von der Gefährlichkeit bleierner Röhren zu Wasserleitungen habe ich ein interessantes Beispiel beobachtet. Eine Röhrenleitung, welche einem Hause zwei Jahre lang ein tadelloses Wasser geliefert hatte, gab später dem Hause ein Wasser, in welchem das Blei durch den Geschmack erkannt und das durch Schwefelwasserstoff gebräunt wurde. Die Bleiröhren waren verzinnt. Da das Blei in Berührung mit Zinn elektropositiv ist, so muss es sich rascher oxydiren. Ist daher in verzinnten Bleiröhren das Blei nicht vollständig durch das Zinn gedeckt, so wird Wasser darin leichter bleihaltig werden, als in unverzinnten Röhren. Aus demselben Grunde kann aber die Verbindung der Bleiröhren mit Eisenröhren schützend auf jene wirken. Könnte man den festaufsitzenden erdigen Ueberzug, welcher sich unter manchen Umständen auf im harten Wasser liegendem Blei bildet, mit Sicherheit hervorbringen, so würde man sich vor Bleiröhren kaum mehr zu fürchten brauchen. — [11]) Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei und Bleilegirungen vergl. A. Bauer und P. v. Mertens, Dingl. pol. J. 216, 328; auch Planitz, das. 215, 442.

Schwefelsäure, zur Darstellung der Bleikammern für die Fabrikation von Schwefelsäure, kleidet damit hölzerne Gefässe aus, in welche Flüssigkeiten kommen, die auf Kupfer wirken u. s. w. Sehr dünne Bleiplatten dienen zum Einwickeln von Schnupftabak (Tabakblei). Wegen des Gehalts des Tabaks an Ammoniumsalzen und Säure wird das Blei corrodirt und kommen weisse bleihaltige Partikelchen in denselben. Auf solche Weise bleihaltig gewordener Tabak kann bei dem Gebrauche nachtheilige Wirkungen haben[1]). Man vergiesst mit Blei die eisernen Klammern im Mauerwerke, verbindet mit dem sogenannten Glaserblei die Glasfenster, benutzt es zu Flintenkugeln und Pistolenkugeln (die am besten nicht gegossen, sondern aus Bleistäben gepresst werden), und zu Schrot (Hagel, siehe später). Es dient ferner zur Darstellung von Röhren, namentlich für Gasleitungen, wird in feinen Draht verwandelt, der in feuchten Localen und in freier Luft zum Anbinden gebraucht wird, gibt mit Zinn die Legirung zu den gewöhnlichen Zinngeräthschaften, wird in den Hütten bei dem Ausbringen anderer Metalle, so namentlich des Silbers benutzt, und zu sehr vielen wichtigen Präparaten, wie zu Bleiweiss, Mennige, Bleizucker, Chromgelb verarbeitet.

Die Reinheit des Bleis gibt sich im Allgemeinen durch grosse Weichheit und grosses specifisches Gewicht zu erkennen. Beim Einschmelzen von Blei, welches andere Metalle enthält, in nicht hoher Temperatur, kommt gewöhnlich ein Schlicker, der diese Metalle enthält, an die Oberfläche. Löst man das Blei in Salpetersäure, setzt man zu der Lösung Schwefelsäure, bis zur vollständigen Fällung des Bleis, dampft ein, um die Salpetersäure zu verjagen, verdünnt den Rückstand mit Wasser und filtrirt die Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei ab, so finden sich in derselben alle Metalle, welche in dem Bleie vorkommen (Prüfung derselben mit Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz, Ammoniak u. s. w.).

Das Spectrum des Bleis wird am besten durch Ueberspringen des elektrischen Funkens zwischen Bleidrähten erhalten, erleidet aber durch Oxydation der Elektroden eine auffallende Veränderung. Es ist ziemlich einfach und zeigt hauptsächlich drei Linien, Pb_α, Pb_β und Pb_γ, von denen die erste, welche etwas hinter der Sonnenlinie h (nach H zu) liegt, die hellste und unter allen Umständen, selbst bei Veränderung der Funkenintensität und bei der Oxydation des Bleis, sichtbar ist. Bringt man Bleioxyd oder Chlorblei in die Bunsenflamme, so bemerkt man eine bläuliche Färbung und zahlreiche Linien von kurzer Dauer. Deutlicher sind die Linien in der Knallgasflamme. Das hierbei erhaltene Spectrum gehört dem Oxyd an; das Spectrum des Chlorbleis erhält man durch Anwendung von Chlorknallgas. Das Oxydspectrum besteht aus abschattirten Banden, deren hellste Seite nach Blau liegt, und erinnert nach Mitscherlich sehr an das Barytspectrum.

Das Atomgewicht des Bleis fand Berzelius[2]) durch Reduction von Bleioxyd mittelst Wasserstoffs zu 207·12, Marignac[3]) durch Analyse

[1]) Chem. Centralbl. 1859, S. 442 und 621. Otto bemerkt hierzu: Ich habe schon vor fast 30 Jahren auf den Bleigehalt des in Blei verpackten Schnupftabaks und auf die Schädlichkeit dieses Bleigehaltes öffentlich aufmerksam gemacht und Wachspapier als Ersatz des Bleis vorgeschlagen. In neuerer Zeit ist die Sache in allen Zeitungen und Zeitschriften besprochen worden. — [2]) Pogg. Ann. 19, 300; Lehrb. 5. Aufl. 3, 1187. — [3]) N. Arch. phys. nat. 1, 209; Jahresber. f. Chem. 1858, 185.

von Chlorblei zu 207·04, Dumas[1]) in gleicher Weise zu 207·10, und zuletzt bestimmte Stas[2]) dasselbe durch Ueberführen von reinem Blei in salpetersaures Blei zu 206·918, und durch Ueberführen des salpetersauren Bleis in schwefelsaures Blei zu 206·934 (O = 16). Das Blei ist in den meisten seiner Verbindungen zweiwerthig, in einigen derselben indessen auch vierwerthig.

Blei und Sauerstoff.

Es sind vier Oxydationsstufen des Bleis bekannt: das Suboxyd (Semioxyd), das Oxyd, das Sesquioxyd und Superoxyd (Dioxyd), deren Zusammensetzung sich aus der folgenden Tabelle ergibt. Ausserdem existirt eine Verbindung des Oxyds mit Superoxyd, die Mennige. Von Manchen wird auch das Sesquioxyd für eine solche gehalten.

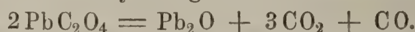
	Formel	Blei	Sauerstoff	Blei	Sauerstoff
Bleisuboxyd . .	Pb_2O	100	3·86	96·28	3·72
Bleioxyd . . .	$Pb\,O$	100	7·72	92·83	7·17
Bleisesquioxyd .	Pb_2O_3	100	11·59	89·62	10·38
Bleisuperoxyd . .	$Pb\,O_2$	100	15·45	86·62	13·38

Bleisuboxyd.

Formel: Pb_2O. — Moleculargewicht = 430. — In 100: Pb = 96·28, O = 3·72.

Die graue Haut, welche sich auf dem Blei erzeugt, wenn es an der Luft liegt, und besonders, wenn es geschmolzen wird, ist, nach Berzelius, das Bleisuboxyd.

Das reine Suboxyd ist zuerst von Dulong[3]) dargestellt worden. Man erhält es in Gestalt eines schwarzen Pulvers, durch Erhitzen von oxalsaurem Blei bis auf ungefähr 300° C. in einer Retorte, im Oelbade. Es entweichen hierbei, nach Pelouze[4]), Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas in dem Volumenverhältnisse von 3 : 1, woraus sich die angegebene Zusammensetzung des Suboxyds ergibt:



$$2\,PbC_2O_4 = Pb_2O + 3\,CO_2 + CO.$$

Man hielt früher das Bleisuboxyd für ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, aber das auf letzt angeführte Weise vorsichtig bereitete Präparat ist kein solches Gemenge, indem weder Quecksilber aus demselben Blei auflöst, noch eine siedende Auflösung von Bleizucker, bei Ausschluss von Luft, Bleioxyd daraus aufnimmt. Die Säuren zerlegen das Suboxyd in Oxyd und Blei; Erhitzung bis zum schwachen Rothglühen bewirkt dieselbe Zerlegung. Mit Wasser befeuchtet verwandelt es sich, unter Sauerstoffabsorption, sehr rasch und unter beträchtlicher Erwärmung in weisses Bleihydroxyd.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 55, 21, 9. — [2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [2] 10, 298. — [3]) Schw. J. 17, 229. — [4]) J. pr. Chem. 25, 486.

Bleioxyd.

Formel: PbO. — Moleculargewicht = 223. — In 100: Pb = 92·83, O = 7·17.

Das Bleioxyd findet sich nur selten natürlich. Es wurde so von Nöggerath[1]) zu Zomelahuacan in Veracruz beobachtet. Auch als Hüttenproduct ist es beobachtet. Das künstlich dargestellte zeigt, je nach der Art und Weise seiner Bereitung, ein verschiedenes Aeussere und namentlich eine verschiedene Farbe. Es kann gelb, roth und farblos erhalten werden; man spricht deshalb wohl von verschiedenen isomeren Modificationen desselben, es ist indess wahrscheinlicher, dass die Verschiedenheit durch Dimorphie und Amorphie bedingt ist.

Durch Glühen des reinen salpetersauren Bleis bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure gewinnt man das Bleioxyd als ein schön gelbes Pulver, welches beim Zerreiben röthlich wird. Die Operation muss in einem Platintiegel ausgeführt werden, da das Oxyd Porcellantiegel stark angreift. Um die Spuren von Platin zu entfernen, welche es, so bereitet, stets enthält, verfährt man, nach Berzelius, wie folgt: Man kocht das Oxyd mit Wasser und dem gleichen Gewichte salpetersauren Bleis, bis es vollständig in ein basisches Salz verwandelt ist, behandelt dies dann mit Wasser bei Siedhitze und filtrirt die Lösung siedend heiss. Das basische Salz scheidet sich beim Erkalten als körniges Pulver aus. Den Rückstand kocht man mit der Flüssigkeit von Neuem, so lange als die Lösung beim Erkalten noch etwas ausscheidet. Einen kleinen Theil dieses basischen Salzes rührt man nun mit Wasser zu einem Brei an und streicht damit den Platintiegel aus, in welchem die Zersetzung des übrigen Theils vorgenommen werden soll. Dieser Theil wird, feucht, stark gepresst, der entstandene Kuchen nach dem Trocknen in mehrere Stücke zertheilt und so in dem ausgetrockneten Tiegel über der Gasflamme bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure erhitzt. Die in der Mitte des Tiegels befindlichen Stücke von Bleioxyd sind dann vollkommen rein. Die Umwandlung in basisches Salz wird deshalb vorgenommen, weil dasselbe nicht bei der Zersetzung schmilzt, wie das neutrale Salz.

Erhöht man bei der Bereitung des Bleioxyds auf angegebene Weise die Temperatur zu sehr, so schmilzt das Oxyd und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer gelblichen oder röthlichen, leicht zerreiblichen Masse, welche aus sanft anzufühlenden glänzenden Blättchen besteht. In diesem Zustande wird das Bleioxyd Bleiglätte oder Glätte (*Lithargyrum*) genannt, und man erhält es so bei dem Abtreiben des Bleis vom Silber, wie später bei der hüttenmännischen Gewinnung des Bleis ausführlich besprochen werden wird. Je nachdem die Farbe der Glätte mehr ins Weisse oder Röthlichgelbe sich hinzieht, heisst sie auch Silberglätte oder Goldglätte. Man bringt sie jetzt gewöhnlich als sehr feines röthlichgelbes Pulver in den Handel. Das specifische Gewicht des pulverigen Bleioxyds ist nach Karsten 9·2092, nach Playfair und Joule bei 3·9° 9·363, das des geschmolzenen, also der Glätte, nach P. Boullay 9·50.

---

[1]) Deutsch. geolog. Ges. 6, 675; auch Prigh, Ann. Chem. Pharm. 100, 28.

Bemerkenswerth ist, dass, nach Leblanc[1]), das schmelzende Bleioxyd Sauerstoff absorbirt und denselben beim Erstarren entlässt. Von dieser Gasentwickelung mag wenigstens zum Theil mit die Bewegung der Theilchen abhängig sein, welche man beim Erstarren grösserer Mengen von Glätte wahrnimmt. Um die röthliche Glätte zu erhalten, welche besser verkäuflich ist als die gelbe, lässt man, nach Leblanc, das geschmolzene Oxyd in conische Gefässe von Gusseisen fliessen, welche 36 l fassen, und darin langsam erkalten. Die Oberfläche nimmt dann eine feste Form an und wird gelb, aber sie wird nach einiger Zeit durchbrochen und die ganze Masse schwillt auf zu erstarrten rothen Schuppen. Was gelb blieb, sondert man ab.

Nach Mitscherlich[2]) tritt die Glätte bei manchen Hüttenprocessen in bestimmbaren Krystallen auf, welche Rhombenoctaëder sind. Marx[3]) fand die Glätte, welche auf dem Treibheerde zurückgeblieben war, in durchsichtigen sechsseitigen, gelben Tafeln krystallisirt. Hausmann[4]) ist der Ansicht, dass nur rhombische Krystallform für die Bleiglätte nachgewiesen sei; auch Grailich[5]) fand sie rhombisch. Das specifische Gewicht einer als Hüttenproduct krystallisirten Glätte fand Grailich zu 8·02.

Wird Blei auf dem Herde eines Flammenofens erhitzt, so verwandelt es sich zuerst in die Bleiasche (das Suboxyd), bald aber in gelbes Bleioxyd. Das auf diese Weise erhaltene, durch Zerreiben und Abschlämmen gereinigte Bleioxyd kommt und kam besonders früher, unter dem Namen Massicot, in den Handel und wurde, ehe das Chromgelb bekannt war, als gelbe Farbe angewandt. Auch bei der Darstellung von Massicot muss natürlich eine zu hohe Temperatur vermieden werden, damit das Oxyd nicht schmelze und dadurch in Glätte umgewandelt werde. — Durch Erhitzen von Bleiweiss (kohlensaurem Blei) auf einer Eisenplatte erhält man ebenfalls schön gelbes Bleioxyd (Mohr).

Auf nassem Wege kann Bleioxyd von sehr verschiedenem Aeusseren, krystallisirt oder krystallinisch erhalten werden. Vermischt man eine siedende Auflösung von Bleizucker (essigsaurem Blei) mit einer siedenden Lösung von Kalihydrat, so scheidet sich beim Erkalten Bleioxyd in gelblichen, glänzenden Flittern von der Form der Glätte aus (Winkelblech[6]). Aehnliche Blättchen erhält man, nach Brendecke[7]), wenn man zu Kalkwasser, das auf 80° C. erwärmt ist, unter Schütteln so lange Bleizuckerlösung tröpfelt, bis sich Krystallschuppen zeigen, dann noch ein wenig mehr zusetzt und hierauf erkalten lässt. Die Blättchen sind gelblichweiss, silberglänzend und lassen sich wie Talk anfühlen, werden beim Erhitzen dunkler, nehmen aber nach dem Erkalten die frühere Farbe an. — Beim Eintragen von schlammigem schwefelsaurem Blei in siedende Natronlauge scheidet sich das Bleioxyd ebenfalls in der Glätte ähnlichen, gelblichen oder röthlichen Blättchen aus (Wichmann[8]). Erhitzt man, nach Payen[9]), 100 Vol. einer gesättigten Auflösung von

---

[1]) Berzelius, Jahresber. 26, 193. — [2]) Pogg. Ann. 49, 403; auch J. pr. Chem. 19, 451. — [3]) J. pr. Chem. 3, 217. — [4]) Kopp und Liebig, Jahresber. 1855. — [5]) Chem. Centralbl. 1858, 410; die verschiedenen, beim Abtreiben auftretenden Arten der Glätte sind beschrieben. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 21, 21; auch J. pr. Chem. 10, 227. — [7]) Repertorium Pharm. 55, 318. — [8]) Chem. Centralbl. 1860, 334. — [9]) J. pr. Chem. 13, 485.

drittel essigsaurem Blei mit 50 Vol. Wasser zum Sieden, setzt hierauf 50 Vol. Wasser von 80° C. und 8 Vol. Ammoniakflüssigkeit hinzu und erwärmt im Wasserbade, so bilden sich silberglänzende Blättchen des Oxyds. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Sonnenlichte, entstehen in einer mit Ammoniak übersättigten Bleizuckerlösung dergleichen Blättchen des Oxyds, jedoch können sich in diesem Falle schwerere Krystallkörner von Hydroxyd beimengen [Behrens[1]), Payen]. Sehr leicht erhält man endlich das Oxyd in dieser Form, wenn man Bleioxyd in concentrirter siedender Kalilauge löst und die Lösung erkalten lässt (Mitscherlich[2]). — Aus einer verdünnten Lösung von Bleioxyd in Alkalilauge scheidet sich, beim Erkalten oder wenn dieselbe an der Luft allmälig Kohlensäure anzieht, das Oxyd in ausgebildeten farblosen Krystallen aus. Mit den gelblichen Krystallen erhält man aus der concentrirten Lösung auch rothe Krystalle, welche ebenfalls reines Bleioxyd sind, indem sie sich in Essigsäure vollständig lösen. In grösserer Menge kann man dies rothe Oxyd darstellen, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine concentrirte Lösung eines Bleisalzes hinzugibt und die breiige Masse einige Zeit im Kochen erhält. Das entstandene rothe Pulver ist durch Abschlämmen leicht rein zu erhalten (Mitscherlich). — Calvert[3]) erhielt aus einer bei Siedhitze bereiteten Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge von ungefähr 1·4 specifischem Gewichte beim Erkalten rosenrothe Krystalle von Bleioxyd, die ein orangefarbenes Pulver gaben und von verdünnter Salpetersäure schwierig gelöst wurden. — Löst man, nach Becquerel[4]), Bleioxyd in schmelzendem Kalihydrat, lässt man die geschmolzene Masse langsam erkalten und zieht man sie dann mit Wasser aus, so bleibt das Bleioxyd in Würfeln und quadratischen Tafeln zurück, und kocht man Bleihydroxyd mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge Alkalilauge, so verwandelt es sich in krystallinisches wasserfreies Oxyd (Fremy).

Nach den neueren Untersuchungen von Ditte[5]) ist das Verhalten des Bleihydroxyds zu Kalilauge folgendes: Auf allmäligen Zusatz von Kali zu in Wasser vertheiltem Bleihydroxyd löst sich zunächst eine der Menge des Kalis proportionale Quantität Bleihydroxyd (bei 25° so lange, bis 200 g Kali auf 1 l H_2O kommen), dann verringert sich zunächst die Löslichkeit ein wenig, um wieder zu steigen, bis 400 g auf 1 l H_2O kommen; zu gleicher Zeit verwandelt sich das amorphe Bleihydroxyd in glänzende Krystalle von $2PbO, Pb(OH)_2$. Bei weiterem Kalizusatz vermindert sich die Löslichkeit plötzlich, um dann wieder zu steigen. Hierbei findet die Umwandlung des Hydroxyds in Bleioxyd statt. Erhitzt man eine ca. 13-procentige Kalilauge mit Bleihydroxyd, so erhält man voluminose, grünlichgelbe Blättchen (specifisches Gewicht = 9·1699), eine 23 procentige Lauge gibt schwefelgelbe, glänzende Krystalle (specifisches Gewicht = 9·2089), eine 30 procentige Lauge beim Erkalten compacte, bräunlichgelbe Nadeln (specifisches Gewicht = 9·8835). Eine 40 procentige Lauge verwandelt das Bleihydroxyd bei 20° allmälig in grünlichgraue, glänzende Blättchen von Oxyd (specifisches Gewicht = 9·5605); eine heisse, mit Bleioxyd ge-

---

[1]) Berzelius, Jahresber. **24**, 134. — [2]) J. pr. Chem. **19**, 451. — [3]) Berzelius, Jahresber. **24**, 135. — [4]) Ann. chim. phys. [2] **51**, 105. — [5]) Compt. rend. **94**, 1310.

sättigte 18·5 procentige Lauge gibt beim Erkalten lange, glänzende, tief grüne, fast schwarze Nadeln (specifisches Gewicht 9·4223). Endlich liefert gesättigte Kalilauge beim Kochen mit Bleihydroxyd tief rosafarbene Blättchen, die in ihrer Krystallform sich wesentlich von den bisher erwähnten Krystallen unterscheiden und erst nach starkem Erhitzen beim Erkalten gelb werden (specifisches Gewicht = 9·3757). Das Bleioxyd ist demnach dimorph.

Das Bleihydroxyd wird als weisses Pulver erhalten durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Alkalilauge und Digestion des Niederschlages mit etwas überschüssiger Lauge. Nach Schaffner[1]) muss man eine Lösung von essigsaurem Blei nehmen, weil eine Lösung der Salpetersäuresalze stets salpetersäurehaltiges Hydroxyd liefert. Er fand das Hydroxyd der Formel $Pb_2O(OH)_2$ oder $2PbO, H_2O$ entsprechend. Bleihydroxyd entsteht auch beim Eingiessen einer Auflösung von Bleizucker in Ammoniakflüssigkeit, und kann auf diesem Wege, wie oben erwähnt, in Krystallen auftreten, deren Zusammensetzung (Payen) der Formel $3PbO, H_2O$ entspricht.

Das Bleioxyd zieht gepulvert und als Hydrat aus der Luft allmälig Kohlensäure an. Die gepulverte Glätte des Handels enthält deshalb stets kohlensaures Blei (Herzog fand einmal 11 Proc.) und braust daher beim Uebergiessen mit Säuren auf. Das Oxyd löst sich ein wenig in Wasser auf, etwa in 7000 Theilen, und ertheilt diesem eine alkalische Reaction. Der Aggregatzustand hat indess Einfluss auf die Löslichkeit, Glätte z. B. scheint unlöslich zu sein (Bineau[2]). Durch die Kohlensäure der Luft wird es sehr schnell aus der Auflösung abgeschieden und auch von der Papierfaser beim Filtriren anfangs aus der Lösung aufgenommen (Yorke[3]). Daher ist die Löslichkeit von mehreren Chemikern bezweifelt worden.

Das Bleioxyd ist eine starke Base; gelöstes Oxyd zersetzt die Haloïdsalze und Sauerstoffsalze der Alkalimetalle und macht Alkalien frei (Bineau a. a. O.). Es gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Baryt und Strontian, und gibt Salze, die hinsichtlich der Gestalt und der übrigen Eigenschaften oft mit den Salzen dieser alkalischen Erden übereinstimmen. Das kohlensaure Blei kommt als Bleispath, Weissbleierz oder Plumbocalcit in der Natur in der Gestalt des kohlensauren Calciums (Arragonit), kohlensauren Strontiums (Strontianit) und kohlensauren Baryums (Witherit) vor, eine Isomorphie, durch welche das Bleioxyd mit den Oxyden der Metalle der alkalischen Erden verbunden ist. Die löslichen Bleioxydsalze schmecken süsslich zusammenziehend, und nicht allein sie, sondern ganz besonders auch das unlösliche kohlensaure Blei sind giftig. Die neutralen Salze sind ungefärbt, wenn die Säure derselben ungefärbt ist. Das bekannteste lösliche Bleisalz ist das essigsaure Blei, der Bleizucker. Salpetersaures Blei ist etwas schwerlöslich. Schwefelsaures Blei ist fast unlöslich, Bleichlorid sehr wenig löslich.

Die Auflösungen der löslichen Bleisalze verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge und Natronlauge fällen weisses Hydroxyd, das sich im Ueberschusse der Fällungsmittel, besonders beim Erwärmen leicht auflöst (Unterschied von Wismuth).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 175. — [2]) Chem. Centralbl. 1855, 877. — [3]) Berzelius, Jahresber. 26, 194.

Ammoniakflüssigkeit fällt weisses Hydroxyd, unlöslich im Ueberschusse. Eine Lösung von essigsaurem Blei wird durch Ammoniakflüssigkeit nicht sogleich getrübt, allmälig scheidet sich basisches Salz oder Oxydhydrat aus.

Kohlensaure Alkalien erzeugen einen Niederschlag von weissem kohlensaurem Blei, auflöslich in Natronlauge.

Schwefelwasserstoff bewirkt eine Fällung von schwarzem Schwefelblei, bei geringer Menge von Blei eine schwarzbraune Färbung. Der Niederschlag lagert sich beim Erwärmen leicht ab, er wird aber dann von der Säure etwas wieder gelöst. Besonders ist dies der Fall beim Vorhandensein von Chloriden; es kann dann selbst vollständige Wiederlösung erfolgen. Schwefelwismuth löst sich unter diesen Umständen nicht wieder (Vogel[1]). In Lösungen, welche viel Salzsäure enthalten, kann durch Schwefelwasserstoff anfangs ein rother Niederschlag entstehen, der dem gefällten Selen gleicht; sind nur sehr kleine Mengen von Blei vorhanden und ist die Lösung concentrirt, so entsteht kein Niederschlag (Martin[2]).

Jodkalium fällt gelbes Jodblei, das sich in der kochenden Flüssigkeit löst, aus der Lösung beim Erkalten in glänzenden Schuppen auskrystallisirt.

Chromsaures Kalium bringt einen Niederschlag von gelbem chromsaurem Blei hervor.

Blutlaugensalz fällt weisses Ferrocyanblei.

Cyankalium fällt weisses Cyanblei, im Ueberschusse unlöslich, löslich in Salpetersäure und Essigsäure.

Salzsäure und Chloride fällen, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, weisses Chlorblei; aus sehr sauren Lösungen scheidet sich das Chlorblei in Prismen ab.

Schwefelsäure fällt weisses schwefelsaures Blei, unlöslich in Wasser und schwefelsäurehaltigem Wasser, löslich auf Zusatz grösserer Mengen von Salpetersäure. Aus dieser Lösung wird es durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure abgeschieden.

Phosphorsaures Natrium fällt weisses, phosphorsaures Blei, das vor dem Löthrohre zu einer Perle schmilzt, welche beim Erstarren krystallisirt. Der Niederschlag ist unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure, entsteht also nicht in Lösungen, welche viel freie Salpetersäure enthalten.

Eisen und Zink scheiden aus den Lösungen das Blei metallisch ab. Wenn man in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei (1 Thl. Salz, 50 bis 100 Wasser, $1\frac{1}{2}$ concentrirtem Essig) eine Zinkstange so einhängt, dass sich diese im oberen Theile der Lösung befindet, so wird das Blei in schönen, krystallinischen Blättchen abgeschieden, welche sich zuerst am Zink ansetzen, sich aber alsdann, von diesem ab, weiter ausbreiten und den sogenannten Bleibaum (*Arbor Saturni*) bilden.

Auf der Kohle vor dem Löthrohre geben die Salze, entweder schon für sich oder mit Soda gemengt, einen gelben Beschlag und ein Bleikorn, durch Dehnbarkeit vom Wismuthkorn unterschieden.

Durch Einwirkung der Halogene auf Bleioxyd bei mässig hoher Tem-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 60, 237. — [2]) J. pr. Chem. 60, 370.

peratur entstehen nach C. F. Cross und S. Suguira[1]) eigenthümliche Verbindungen; so durch Chlor und Luft $Pb_{12}Cl_{21}O_4$ und $Pb_8Cl_{16}O$, durch reines Chlor Pb_4Cl_7O, durch Brom und Luft $Pb_4Br_5O_2$, durch reines Brom $Pb_7Br_{11}O_2$, durch Jod und Luft $Pb_9J_2O_8$, durch reines Jod $Pb_9J_4O_9$.

Die Schmelzbarkeit des Bleioxyds ist Ursache der äusserst kräftigen Wirkung des Oxyds auf Kieselsäure in höherer Temperatur. Es löst schmelzend mit grosser Begierde Kieselsäure, und das entstehende Silicat, ebenfalls schmelzbar, nimmt leicht noch andere Oxyde, z. B. Kalkerde, auf, damit glasige Massen bildend. Wenn man daher Bleioxyd in einem hessischen Schmelztiegel bei hoher Temperatur schmilzt, so fliesst es durch den Tiegel, indem es diesen an einzelnen Stellen durchbohrt. Man bekommt durch Schmelzen von Bleioxyd in einem solchen Tiegel bisweilen beim Erkalten nicht Glätte, sondern ein farbloses Glas, was Veranlassung gab, anzunehmen, die Bleiglätte sei halbgeschmolzenes Bleioxyd und das geschmolzene Bleioxyd stelle ein Glas dar. Man weiss jetzt, dass das Bleiglas in Folge der Aufnahme von Kieselsäure, Thonerde u. s. w. aus dem Tiegel sich bildet[2]).

Den starken Basen gegenüber spielt das Bleioxyd die Rolle einer Säure, daher die Löslichkeit in Alkalien, [$Pb(OK)_2$, $Pb(ONa)_2$]. Auch Kalkwasser und Kalkmilch lösen das Oxyd. Eine Verbindung von Kalk und Bleioxyd erhält man in nadelförmigen Krystallen, wenn man Kalkmilch mit Bleioxyd kocht und die Auflösung bei Ausschluss der Luft verdampft. Eine Verbindung mit Silberoxyd entsteht nach Wöhler[3]), wenn man zu einer Lösung von Blei- und Silbersalz Natronlauge setzt. Sie hat nach ihm die Zusammensetzung $Ag_2O, 2PbO$. J. Krutwig[4]) erhielt durch Zusatz von Silbernitrat zu einer alkalischen Bleilösung einen gelben, an der Luft sich schnell schwärzenden Niederschlag, der nach dem Auswaschen zuerst mit heisser Kalilauge, dann mit heissem Wasser die Zusammensetzung $PbO_2Ag_2 + 2H_2O$ oder $Pb(OAg)_2 + 2H_2O$ (bleiigsaures Silber) besass.

Das Bleioxyd erleidet in seinen verschiedenen Zuständen ausgedehnte und mannigfache Anwendung. Das gelbe Oxyd dient, wie schon oben gesagt, als gelbe Farbe, indess jetzt nur selten. — Es ist, so wie die Mennige, welche statt seiner häufig genommen wird (siehe diese), ein wichtiges Material bei der Bereitung von manchem Glas, nämlich von sogenanntem Bleiglas (Krystallglas, Flintglas, Strass, siehe Glas), von Glasflüssen für die Porcellanmalerei und Glasmalerei, von Glasur für Fayence und für Töpferwaaren, zu welchen letzteren gewöhnlich Glätte verwandt wird. — Die durch Kochen von Glätte mit Kalkmilch erhaltene Lösung von Bleioxyd (siehe oben) färbt Haare, Wolle, Nägel, Horn schwarz, in Folge der Bildung von Schwefelblei, und wird für diesen Zweck unter Anderem zur Darstellung von künstlichem Schildpatt und Horn benutzt. — Bedeutende Mengen von Glätte werden zu Bleizucker und Bleiweiss verarbeitet, auch zur Bereitung von Firniss verwandt, indem man Leinöl oder Mohnöl mit etwa $^1/_{40}$ Glätte in erhöhter Temperatur digerirt oder mit einer Lösung von basisch essigsaurem Blei (Bleiessig) unter häufigem

---

[1]) Chem. Soc. J. 33, 405. — [2]) Vergl. Fuchs in Schweigg. J. 67, 429, und Biewend im J. pr. Chem. 23, 250. — [3]) Pogg. Ann. 41, 344; vergl. auch H. Rose, daselbst 101, 505. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 1264.

Schütteln einige Zeit stehen lässt. — In den Apotheken wird die Glätte vorzüglich zu Bleipflaster (*Emplastrum Lithargyri simplex*) so wie zu Bleiessig verwandt. Letzterer (*Liq. Plumbi hydrico-acetici, Acetum saturninum*) entsteht bei Digestion einer Lösung von 3 Bleizucker in 10 Wasser mit 1 Bleiglätte; die Glätte löst sich besonders rasch, wenn die Digestion in einer Silberschale vorgenommen wird. Der Bleiessig enthält das basische Salz $Pb{OH \atop OC_2H_3O}$.

Für manche Verwendungen der Glätte ist der Gehalt an kohlensaurem Blei, welcher sich in dem käuflichen gepulverten Präparate immer findet (siehe oben), nachtheilig, so für die Bereitung des Bleiessigs und Bleipflasters. Man befreit sie davon durch Erhitzen auf einer Eisenplatte, bis sie nicht mehr mit Säuren aufbraust (Mohr). Auch manche Verunreinigungen, welche die Glätte von der Art und Weise ihrer Entstehung her enthält, machen dieselbe für gewisse Zwecke ungeeignet oder weniger geeignet. Die Prüfung auf fremde Metalle ist leicht zu bewerkstelligen, weil schwefelsaures Blei unlöslich ist. Durch Digestion der Glätte mit verdünnter Schwefelsäure muss eine Flüssigkeit erhalten werden, welche frei ist von Eisen und Kupfer, oder welche doch nur geringe Mengen davon enthält, was durch Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz, Ammoniakflüssigkeit zu erkennen. Sehr unreine Glätte ist ausserdem missfarbig. Eine Lösung von kohlensaurem Ammonium nimmt aus der Glätte etwa vorhandenes Kupferoxyd auf und kann daher zur Reinigung derselben von diesem Oxyde angewandt werden (Bischoff). Kupferoxyd und Eisenoxyd enthaltende Glätte ist namentlich für die Bereitung von farblosen Glasflüssen unbrauchbar. Bei der Verwendung kupferhaltiger Glätte zur Fabrikation von Bleizucker und Bleiessig lässt sich das Kupfer durch Digestion der Lösung mit feinzertheiltem metallischem Blei ausfällen. Glätte und Massicot müssen auf der Kohle vor dem Löthrohre vollständig reducirbar sein und sich in Essigsäure und verdünnter Salpetersäure vollständig lösen (erdige Beimengungen). In manchen Fällen kann das durch Erhitzen von reinem Bleiweiss auf einer eisernen Platte bereitete Bleioxyd (S. 1172) mit Vortheil statt der Glätte benutzt werden.

Bleisesquioxyd.

Formel: Pb_2O_3. — Moleculargewicht = 462. — In 100: Pb = 89·62, O = 10·38.

Dies Oxyd ist zuerst von Winkelblech[1]) dargestellt worden. Man erhält es durch Zugeben von Natronlauge zu einer Auflösung von essigsaurem Blei, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Vermischen dieser Flüssigkeit mit einer Lösung von Chlornatron (unterchlorigsaurem Natrium) in der Kälte. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und die Ausscheidung des Oxyds beginnt nach einigen Minuten. Ein Ueberschuss von Chlornatron muss vermieden werden, weil er Veranlassung gibt zur Bildung von Superoxyd. — Tröpfelt man eine Lösung von Mennige

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **21**, 21; auch J. pr. Chem. **10**, 227.

in Essigsäure (siehe Bleisuperoxyd) in eine grosse Menge ammoniakalisches Wasser, so scheidet sich Bleisesquioxyd aus, gemengt mit Oxyd, das ihm durch sehr verdünnte Essigsäure entzogen werden kann [1]). Nach H. Debray [2]) wird nach den von Winkelblech angegebenen Methoden stets nur ein Gemisch von Monoxyd und Superoxyd erhalten. Das Sesquioxyd entsteht jedoch nach ihm beim Erhitzen von Bleisuperoxyd auf 350° oder bei der Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf Bleioxyd oder besser Bleicarbonat bei derselben Temperatur. Seidel [3]) erhielt durch Zusatz von Bleioxyd zu einer Lösung von bleisaurem Kalium eine wasserhaltige, rothe Verbindung $Pb_2O_3 + 3H_2O$ (S. 1180).

Das Bleisesquioxyd ist ein röthlichgelbes, der Bleiglätte ähnliches, nach Debray ein grünlichbraunes Pulver, das an der Luft leicht Kohlensäure anzieht und von stärkeren Säuren zerlegt wird in Oxyd und Superoxyd. Winkelblech gibt zwar an, dass es sich in Salzsäure löse, und aus der Lösung unverändert durch Alkalien fällen lasse, aber Hausmann [4]) widerspricht dem, so wie dem, dass es einen Alaun bilden könne. Es kann entweder als ein selbstständiges Oxyd des Bleis $\left(\text{z. B. } \begin{matrix} OPb \\ | \\ OPb \end{matrix} \!\!>\! O\right)$ oder als bleisaures Bleioxyd, $PbO(O_2Pb)$ betrachtet werden [5]).

Bleisuperoxyd.

Braunes Bleioxyd, Bleisäure.

Formel: PbO_2. — Moleculargewicht = 239. — In 100: Blei = 86·62, Sauerstoff = 13·38.

Das Bleisuperoxyd findet sich in der Natur als Schwerbleierz. Man erhält es durch Digestion von Mennige mit verdünnter Salpetersäure. Es löst sich salpetersaures Blei auf und Superoxyd bleibt ungelöst und wird durch Behandeln mit heissem Wasser vollständig von jenem Salze befreit. Betrachtet man die Mennige als eine Verbindung von Oxyd mit Superoxyd, so findet bei der Behandlung mit Salpetersäure eine Auflösung des Oxyds statt; hält man die Mennige für die Verbindung von Oxyd mit Sesquioxyd, so wird zugleich das letztere in Oxyd und Superoxyd zerlegt (Pb_2O_3 gibt PbO und PbO_2). 4 Thle. Mennige liefern $1^1/_2$ Thle. Superoxyd.

Vermischt man eine Lösung von 4 Thln. Bleizucker mit einer Lösung von $3^1/_2$ Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natrium und leitet man durch die dünnbreiige Masse Chlorgas, so wird alles Bleioxyd in Superoxyd verwandelt, so entsteht kein Chlorblei. Man erhält $2^1/_2$ Thle. Superoxyd (Wöhler [6]).

Uebergiesst man höchst fein zerriebenes essigsaures Blei in einer geräumigen Porcellanschale mit filtrirter Chlorkalklösung, erhitzt man zum Sieden und hält damit an, bis die Dämpfe nach Essigsäure riechen, so ist meist alles Bleioxyd des Bleisalzes in Superoxyd verwandelt. Man

---

[1]) Jacquelain, J. pr. Chem. **53**, 153, s. Mennige. — [2]) Compt. rend. **86**, 513. — [3]) J. pr. Chem. [2] **20**, 200. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **91**, 235. — [5]) J. pr. Chem. **64**, 58; [2] **20**, 200. — [6]) J. pr. Chem. **90**, 383; vergl. auch Geuther in Ann. Chem. Pharm. **96**, 382.

prüft etwas der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, gibt eventuell noch Chlorkalklösung in die Schale, bis sich nicht mehr Blei in der Flüssigkeit nachweisen lässt, bringt nach dem Abgiessen der Flüssigkeit das Superoxyd auf ein Filter und süsst es aus. Man erhält es so sehr rein (Böttger[1]). Nach H. Fehrmann[2]) erhält man es am billigsten und zugleich sehr rein durch Zusatz von Chlorkalklösung zu einer concentrirten Chlorbleilösung von 50 bis 60°, bis eine filtrirte Probe keine braune Färbung mehr erzeugt.

Bleisuperoxyd entsteht auch beim Schmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kalium unterhalb der Rothglühhitze und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser (siehe Mennige); ferner beim Kochen von Bleihydroxyd mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz. In der Flüssigkeit bleibt gelbes Blutlaugensalz, $2\,K_3FeCy_6 + 2\,KOH + PbO = 2\,K_4FeCy_6 + PbO_2 + H_2O$ (Overbeck[3]). Es bildet sich auch beim Schmelzen von Mennige mit Kalihydrat (Becquerel[4]) oder beim Behandeln von Bleioxyd mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung (Reynoso[5]).

Das Bleisuperoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, kann jedoch auch in braunen, sechsseitigen Tafeln von gelbem Reflex erhalten werden. Das specifische Gewicht ist 8·933 (Karsten). Das natürliche Superoxyd bildet eisenschwarze, metallisch diamantglänzende, sechsseitige Pyramiden vom specifischen Gewichte 9·392 bis 9·448 (Breithaupt[6]). Ein Bleisuperoxydhydrat, $PbO_2 + H_2O$ oder $PbO(OH)_2$, entsteht durch Elektrolyse einer möglicht wenig freies Alkali enthaltenden Lösung von weinsaurem Bleinatrium oder durch Elektrolyse eines schwach natronhaltigen Wassers bei Anwendung eines aus wasserfreiem Bleioxyd bestehenden, positiven Poles (Wernicke[7]) als glänzender, blauschwarzer Ueberzug. Das Bleisuperoxyd entlässt beim Glühen die Hälfte des Sauerstoffs. An leicht oxydirbare Körper wird der Sauerstoff von demselben schon bei gewöhnlicher oder bei wenig erhöhter Temperatur abgegeben, so dass es ein kräftiges Oxydationsmittel ist und besonders zur Umänderung organischer Verbindungen, durch Oxydation, benutzt werden kann. Mit dem gleichen Gewichte krystallisirter Oxalsäure zusammengerieben, entstehen Wasserdampf, Kohlensäure und kohlensaures Blei; mit $^1/_8$ Zucker oder $^1/_6$ Weinsäure zusammengerieben, erfolgt Zersetzung unter Erglühen (Böttger[8]).

Schweflige Säure wird von dem Superoxyde begierig absorbirt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, die sich bis zum Erglühen steigern kann. Es bildet sich schwefelsaures Blei: $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$. Man benutzt das Superoxyd deshalb, um aus einem Gasgemische, welches schweflige Säure enthält, die letztere zu entfernen, so namentlich auch bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger organischer Körper.

Bei Digestion des Superoxyds mit Ammoniakflüssigkeit entstehen Wasser, Bleioxyd und salpetersaures Ammonium. Es färbt Jodkaliumkleister blau und bläut auch Guajactinctur, so dass sich das eine Molecül Sauerstoff desselben wie oxydirender Ozonsauerstoff verhält (Schönbein). Mit

---

1) Jahresber. d. phys. Vereins in Frankf. 1857 bis 1858; auch J. pr. Chem. **73**, 493. — 2) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1882, 1882. — 3) Arch. Pharm. [2] **85**, 5. — 4) Ann. chim. phys. **51**, 104. — 5) Compt. rend. **32**, 646. — 6) J. pr. Chem. **10**, 508. — 7) Pogg. Ann. **141**, 109. — 8) Ann. Chem. Pharm. **34**, 94.

Salzsäure übergossen, bildet das Superoxyd Chlorblei und Wasser, und Chlor wird frei.

Das Bleisuperoxyd wird jetzt in sehr bedeutender Menge zur Zündmasse der Reibzündhölzer verwandt. Man kann es für diesen Zweck rein genug durch Kochen von Mennige, Glätte oder Bleiweiss mit klarer Chlorkalkflüssigkeit bereiten. Da meistens auch salpetersaures Blei zur Masse kommt, so ist das Gemisch von diesem Salze und Superoxyd sehr brauchbar, welches man erhält, durch Uebergiessen von Mennige mit Salpetersäure und Eintrocknen bis zur Verjagung aller Säure.

Fremy[1]) hat gefunden, dass sich das Bleisuperoxyd sehr leicht mit starken Basen verbindet. Er nennt die Verbindungen Bleisäuresalze. Wird das Superoxyd mit einer höchst concentrirten Lösung von Kalihydrat gekocht, so löst es sich ganz auf. Vermischt man dann die Lösung mit sehr wenig Wasser und lässt sie im Exsiccator verdampfen, so schiesst die Verbindung $K_2PbO_3 + 3H_2O$ oder $PbO(OK)_2 + 3H_2O$ in farblosen Krystallen an. Nach Regnault erhält man sie, wenn man das Superoxyd in einem Silbertiegel mit einer höchst concentrirten Kalilösung so lange mässig erhitzt, bis eine herausgenommene, in wenig Wasser gelöste Probe auf Zusatz von Salpetersäure reichlich Superoxyd ausscheidet, dann ein wenig Wasser in den Tiegel gibt und hierauf die Lösung rasch abgiesst; beim Erkalten bilden sich die Krystalle. Seidel[2]) erhielt das Salz am besten durch Eintragen von reinem Bleisuperoxyd in geschmolzenes Kalihydrat, dem sehr wenig Wasser zugesetzt war, Auflösen der grünen Schmelze in wenig Wasser und Verdunsten. Vom Wasser werden die Krystalle (nach Fremy Rhomboëder, nach Regnault Octaëder, nach neueren Untersuchungen von Klein[2]) quadratische Octaëder) unter Ausscheidung von Superoxyd zersetzt. Mit Natron lässt sich eine ähnliche Verbindung darstellen. Die Lösungen beider Verbindungen fällen aus Erdsalz- und Metalloxydsalzlösungen entsprechende Salze. Auf Zusatz von Bleioxyd zu der concentrirten alkalischen Lösung entsteht ein rother, körniger Niederschlag von bleisaurem Bleioxyd, $Pb_2O_3 + 3H_2O$ oder $PbO(O_2Pb) + 3H_2O$. Die Neigung der Alkalien, sich mit Bleisuperoxyd zu verbinden, ist so gross, dass solche Verbindungen entstehen, wenn man Bleioxyd mit Alkalihydrat bei Zutritt der Luft anhaltend gelinde glüht.

Während nach diesen Versuchen das Bleisuperoxyd als Säure auftreten kann, spielt es manchen Säuren, so der Essigsäure, Phosphorsäure gegenüber, die Rolle einer Base. Zwar löst es sich selbst nicht in diesen Säuren, aber seine Verbindung mit Bleioxyd, die Mennige, wird davon gelöst und die Lösung enthält Superoxyd. Schüttelt man z. B. concentrirte Essigsäure mit geschlämmter Mennige, so entsteht eine Lösung von essigsaurem Blei und essigsaurem Bleisuperoxyd, aus welcher durch vorsichtiges Zutröpfeln von Schwefelsäure das Bleioxyd gefällt werden kann, so dass eine Lösung von essigsaurem Superoxyd zurückbleibt. Die Lösungen halten sich bei sehr niederer Temperatur unverändert, bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen sie sich allmälig, indem Superoxyd sich ausscheidet, in höherer Temperatur erfolgt die Ausscheidung sehr schnell, auch sogleich bei Verdünnung mit Wasser. Schwefelsäure oder Salpetersäure

---

[1]) Berzelius, Jahresber. 14, 137 und 25, 228. — [2]) J. pr. Chem. [2] 20, 200.

befördern die Zersetzung. — Jacquelain[1]) hat gefunden, dass sich aus einer bei 40° C. dargestellten Lösung von Mennige in concentrirter Essigsäure (Eisessig) beim Erkalten Krystalle der Verbindung $PbO(OC_2H_3O)_2$ ausscheiden, welche unter Essigsäure aufbewahrt werden können, aber beim Trocknen und durch Wasser vollständig in Superoxyd und Essigsäure zerfallen.

Durch Einwirkung von mässig concentrirter Phosphorsäure auf Mennige wird eine Lösung erhalten, welche der Lösung der Mennige in Essigsäure gleicht. Noch rascher bildet sich solche Lösung, wenn zugleich etwas Schwefelsäure angewandt wird, und nimmt man beide Säuren in dem richtigen Verhältnisse, so findet sich in der Lösung nur phosphorsaures Superoxyd, kein Oxyd. Die mit Phosphorsäure bereitete Lösung ist beständiger als die mit Essigsäure dargestellte, und ein Zusatz von Phosphorsäure macht auch die Lösung in Essigsäure beständiger. Bei der Zersetzung des phosphorsauren Bleisuperoxyds, in gewöhnlicher oder hoher Temperatur, erfolgt keine Ausscheidung von Superoxyd, es entsteht, unter Entwickelung von Sauerstoff, phosphorsaures Blei, das gelöst bleibt.

Auch Weinsäure gibt mit Bleisuperoxyd eine Lösung, welche weinsaures Superoxyd enthält, aber sie ist sehr unbeständig, weil das Superoxyd sehr bald oxydirend auf die organische Säure wirkt.

Sehr bemerkenswerth ist an den Lösungen der Mennige in Essigsäure oder Phosphorsäure und den daraus enthaltenen reinen Superoxydlösungen, die ausserordentlich grosse oxydirende Wirkung derselben, welche der des Ozons gleicht (siehe oben). Sie entfärben Indigolösung, bläuen Guajactinctur, machen Jod aus Jodkalium frei, oxydiren Metalle und Schwefelmetalle, schweflige Säure zu Schwefelsäure u. s. w. (Schönbein[2]).

Mennige. Rothe Mennige, rothes Bleioxyd. — Wenn gelbes Bleioxyd unter Zutritt von Luft calcinirt wird, so verwandelt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff (ungefähr 1·5 bis 2·5 Proc.) in ein schön rothes Oxyd, das unter dem Namen Mennige in den Handel kommt.

Die Mennige wird vorzüglich in England bereitet. Man stellt zuerst durch Erhitzen von sehr reinem Blei in einem Flammenofen gelbes Bleioxyd, Massicot, dar, verwandelt dasselbe durch Mahlen zwischen Steinen unter Wasser in ein zartes Pulver, bringt dies in flachen Blechkästen wieder auf den Herd des Ofens und erhitzt sehr mässig (300 bis 450° C.), nämlich nicht so stark, dass Zusammensinterung oder gar Schmelzung eintreten könnte, bis das gelbe Oxyd in rothe Mennige umgewandelt ist, wonach man den Ofen verschliesst und langsam erkalten lässt, was wesentlich zur Verschönerung der Farbe beitragen soll [3]). Soll die Farbe noch mehr ins Rothe gebracht werden, so kommt das erhaltene Product, nachdem es gemahlen ist, nochmals in den Ofen. Auf ähnliche Weise erhält man eine sehr schöne Mennige aus kohlensaurem Blei, aus Bleiweiss (Pariser Roth).

Bei der Fabrikation der Mennige muss die Temperatur sehr sorgfältig geregelt werden, weil die Mennige bei einer Temperatur, welche nur wenig höher ist als die, wobei sie sich bildet, wieder Sauerstoff ent-

---

[1]) J. pr. Chem. 53, 152. — [2]) J. pr. Chem. 74, 315; Chem. Centralbl. 1858, 778. — [3]) Percy hat in seiner *Metallurgy of lead* (S. 341 der deutschen Bearbeitung) die in England üblichen Oefen für die Massicot- und Mennigbildung beschrieben.

lässt und wieder zu gelbem Oxyd wird, das ausserdem leicht schmilzt und dann nicht leicht mehr in Mennige übergeht.

In einer Fabrik in Venedig verwandelt man in einem Flammenofen von sehr schwachem Zuge an den heissen Stellen das Blei in Massicot, und dies dann an den weniger heissen Stellen, unter fortwährendem Umrühren, in Mennige (Schrötter). Man benutzt auch wohl Flammenöfen mit zwei Herden über einander. Auf dem unteren, heisseren Herde erfolgt die Verwandlung des Bleis in Massicot, auf dem oberen, weniger heissen, die Umwandlung des Massicots in Mennige.

Die Mennige besitzt eine rothe Farbe, die sich mehr oder weniger ins Gelbe zieht. Sie wird beim Erhitzen dunkel, nimmt aber beim Erkalten die rothe Farbe wieder an. Das specifische Gewicht derselben ist 8·62 nach Karsten, 8·94 nach Muschenbroek, 9·082 nach Herapath. In höherer Temperatur gibt sie Sauerstoff aus und hinterlässt gelbes Bleioxyd, welches in nur wenig höherer Temperatur zu Bleiglätte schmilzt.

Mit starken Säuren, z. B. mit Salpetersäure übergossen, zerfällt die Mennige in Bleioxyd, welches sich auflöst, und in braunes Bleisuperoxyd, das ungelöst bleibt. Setzt man bei der Behandlung der Mennige mit Salpetersäure etwas Zucker zu, so erfolgt vollständige Auflösung, indem der Zucker durch den Sauerstoff des Superoxyds zersetzt wird. Concentrirte Essigsäure (Eisessig) löst die Mennige vollständig auf (siehe Superoxyd). Tröpfelt man die Lösung in ammoniakalisches Wasser, so entsteht ein Niederschlag von Bleisesquioxyd (siehe dies). Verdünnte Essigsäure und Kalilauge ziehen aus der Mennige das etwa vorhandene freie Bleioxyd und kohlensaure Blei aus. Auch eine Auflösung von Bleizucker kann zur Entfernung des freien Bleioxyds benutzt werden.

Früher glaubte man, dass der Mennige die Formel Pb_2O_3 zukomme, jetzt ist dieselbe zu Pb_3O_4 festgestellt, jedoch ist die Zusammensetzung der in dem Handel vorkommenden Mennige keine constante. Nennen wir überschüssigen Sauerstoff den Antheil Sauerstoff, welcher zu mehr als 1 Atom auf 1 Atom Blei in der Mennige enthalten ist, welcher also bei der Darstellung der Mennige von dem gelben Beioxyde aufgenommen wurde, so beträgt, nach den Untersuchungen von Dumas[1]) die Menge dieses Sauerstoffs, wenn die Absorption bei der Darstellung der Mennige am wenigsten beträchtlich war, 1·76 Proc. vom Gewichte des gelben Bleioxyds, was der Formel Pb_4O_5 für die Mennige entspricht. Nach dieser Formel zeigten sich auch rothe Krystalle zusammengesetzt, welche zufällig in einem Mennigebrennofen entstanden waren, und welche Houton-Labillardière[2]) analysirte. Wenn aber die Absorption von Sauerstoff durch längere Dauer der Erhitzung vergrössert wird, so beträgt sie ungefähr 2·4 Proc. vom Gewichte des gelben Bleioxyds, was eine Verbindung nach der Formel Pb_3O_4 anzeigt.

Welche rationelle Formel kommt nun der Mennige zu? Das Verhältniss von 3 Atomen Metall auf 4 Atome Sauerstoff zeigt im Allgemeinen eine Verbindung von RO mit R_2O_3 an, wie sie z. B. im Magneteisenstein bekannt ist (FeO, Fe_2O_3). Seitdem nun das Bleisesquioxyd, Pb_2O_3, dargestellt war, schrieb man die Formel Pb_3O_4, PbO, Pb_2O_3; die Formel Pb_4O_5 wird dann $2PbO, Pb_2O_3$.

---

[1]) Berzelius, Jahresber. 13, 113. — [2]) Ebend. 8, 116.

In Rücksicht darauf, dass das Bleisuperoxyd die Fähigkeit besitzt, mit Basen Verbindungen einzugehen, kann die Mennige indess wahrscheinlicher als eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd, als ein basisches bleisaures Bleioxyd angesehen werden, und in der That, giesst man eine Auflösung von Fremy's bleisaurem Kalium in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Erhitzen Wasser ausgibt und sich in rothe Mennige verwandelt[1]). Die Formel Pb_3O_4 wird hiernach zu $2PbO, PbO_2$ oder $PbO\genfrac{}{}{0pt}{}{O.Pb}{O.Pb}{>}O$, die Formel Pb_4O_5 zu $3PbO, PbO_2$ oder $PbO\genfrac{}{}{0pt}{}{O.Pb.O.Pb}{O.Pb-O\diagup}$. Auch der Umstand, dass aus der Lösung der Mennige in Essigsäure Krystalle der Verbindung der Säure mit Superoxyd sich ausscheiden, kann für das Vorkommen von Superoxyd in der Mennige angeführt werden, indess wird dies ausgeglichen durch den Umstand, dass diese Lösung Bleisesquioxyd geben kann. Die Mennige bläut nicht, wie das Bleisuperoxyd, Jodkaliumkleister und Guajactinctur.

Da bei der Bereitung der Mennige die Absorption der Sauerstoffs nicht plötzlich, sondern ganz allmälig erfolgt, so kann die Mennige des Handels ein Gemisch der beiden rothen Verbindungen in den mannigfaltigsten Verhältnissen darstellen und sie kann, wie leicht einzusehen, ausserdem noch gelbes Bleioxyd und durch Anziehung von Kohlensäure auch kohlensaures Blei enthalten. Die letzteren beiden lassen sich, wie oben angegeben, durch verdünnte Kalilauge u. s. w. entfernen. Dass aber aus der Mennige, Pb_4O_5, durch Kalilauge und Bleizucker kein Bleioxyd ausgezogen werden kann, beweist, dass dieselbe kein Gemenge von Pb_3O_4 mit Bleioxyd ist.

Die ausführlichsten Untersuchungen über die Mennige sind von Mulder[2]) und von Jacquelain[3]) angestellt. Nach Mulder sind die meisten Mennigsorten des Handels nach der Formel Pb_4O_5 zusammengesetzt; er erhielt nämlich bei der Behandlung derselben mit kalter verdünnter Salpetersäure am häufigsten an 25 Proc. Superoxyd. Die Formel Pb_4O_5 verlangt 26·3 Proc. Superoxyd. Hiermit stimmt die von Otto bei der Bereitung von Allantoin gemachte Erfahrung überein, dass man nicht reines Superoxyd erhält, wenn man die Mennige als Pb_3O_4 betrachtet, und danach mit soviel Salpetersäure behandelt, als zur Entfernung von 2 Mol. Bleioxyd erforderlich ist. Varrentrapp macht darauf aufmerksam, dass der Mehrverbrauch an Säure auf Rechnung von beigemengtem Bleioxyd kommen könne. — Jacquelain fand in acht verschiedenen Sorten Mennige den Gehalt an überschüssigem Sauerstoff zwischen 1·166 und 2·67 Proc. schwankend. Hiernach will es scheinen, als ob noch andere, als die oben erwähnten Verbindungen des Bleioxyds mit Sesquioxyd oder Superoxyd existirten. Ein Gehalt von 2·67 Proc. überschüssigem Sauerstoff entspricht z. B. der Formel Pb_5O_7, das ist $3PbO, 2PbO_2$. Ein Gehalt an überschüssigem Sauerstoff unter 1·76 Proc. kommt Verbindungen zu, welche oxydreicher sind als die Verbindung Pb_4O_5. Es versteht sich von selbst, dass bei den Untersuchungen Jacquelain's Rücksicht genommen

---

[1]) Nach Seidel scheint indess so Bleisesquioxyd zu entstehen (S. 1180). — [2]) J. pr. Chem. 50, 438. — [3]) Ebend. 53, 151.

wurde auf den Gehalt an freiem Bleioxyd und kohlensaurem Blei in der Mennige.

Schmilzt man, nach Levol[1]), ein Gemenge aus 100 Bleioxyd (durch Erhitzen von Bleiweiss bereitet), 25 chlorsaurem Kalium und 200 Salpeter (welcher nur zur Verflüssigung dient, so entsteht erst Bleisuperoxyd und dann in höherer Temperatur Mennige, welche beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser zurückbleibt und durch Kochen mit kalihaltigem Wasser von beigemengtem Oxyde befreit werden kann. Sie ist, so bereitet, nach der Formel Pb_3O_4, das ist PbO, Pb_2O_3 oder $2PbO, PbO_2$ zusammengesetzt. Auch durch Kochen von Bleisuperoxyd mit einer alkalischen Bleioxydlösung lässt sich, nach Levol, Mennige darstellen (1 Superoxyd, 5 bis 6 salpetersaures Bleioxyd in Wasser gelöst und mit Kalilauge bis zur Auflösung des gefällten Hydrats versetzt). Beigemengtes Superoxyd lässt sich durch Digestion mit Oxalsäurelösung zersetzen, das oxalsaure Blei dann durch Kalilauge entfernen. — Fein zertheiltes, gefälltes Blei verwandelt sich in einem lufthaltigen Gefässe bei Gegenwart von Wasser und Ammoniak in Mennige und kohlensaures Blei (Schönbein[2]).

Man braucht die Mennige theils als Malerfarbe, theils zu vielen Zwecken, zu denen auch Bleioxyd angewandt werden kann (S. 1176), so namentlich bei der Fabrikation des Bleiglases, der Fayenceglasur, der Flüsse für Porcellanfarben. Der entweichende überschüssige Sauerstoff wirkt oft nützlich, indem er etwa vorhandenes Eisenoxydul zu Eisenoxyd, Kohle zu Kohlensäure oxydirt und dadurch zur Farblosigkeit des Glases und der Glasur beiträgt. Vorzüglich nimmt man aber die Mennige, weil sie reiner ist als die Glätte des Handels.

Die Verfälschung der Mennige mit Ziegelmehl, welche vorgekommen sein soll, wird sehr leicht an der unvollständigen Reduction derselben bei dem Behandeln vor dem Löthrohre auf der Kohle erkannt. Reine Mennige wird dabei vollständig unter Aufbrausen zu einem Bleikorne reducirt. Verdünnte Schwefelsäure darf aus der Mennige nichts auflösen; die abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Blutlaugensalz nicht blau gefällt werden (Eisen; blaue Färbung tritt fast stets ein) und sie darf der Ammoniakflüssigkeit keine blaue Farbe ertheilen (Kupfer).

Salze des Bleis.

Chlorblei, Bleichlorid, $PbCl_2$. — Moleculargewicht = 278. — In 100: Pb = 74·5, Cl = 25·5.

Das Chlorblei findet sich in der Natur nur selten als Cotunnit und ist dann vulkanischen Ursprungs. Man erhält es durch Digestion von Bleioxyd oder kohlensaurem Blei mit Salzsäure und durch Fällen einer nicht zu verdünnten Auflösung eines Bleisalzes mit Salzsäure oder mit einem auflöslichen Chloride. Beim Erhitzen von feinzertheiltem Schwefelblei, selbst Bleiglanz, mit concentrirter Salzsäure entsteht ebenfalls Chlorblei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Metallisches Blei wird von heisser Salzsäure nur wenig unter Entwickelung von Wasserstoffgas angegriffen; bei Zutritt der Luft, welche Oxydation veranlasst, findet bedeutende Bildung von Chlorblei statt.

---

[1]) J. pr. Chem. 22, 38. — [2]) Ebend. 74, 323.

Das Chlorblei gehört zu den schwerlöslichen Verbindungen. Von kaltem Wasser bedarf es 135 Thle., um gelöst zu werden, heisses Wasser löst es reichlicher. Salzsäurehaltiges Wasser löst es weniger als reines Wasser, aber concentrirte Salzsäure nimmt es in grösserer Menge auf. Nach Ditte [1]) beruht dies darauf, dass Chlorblei mit Salzsäure eine Verbindung eingeht, die bei Zusatz von Wasser zersetzt wird. Die Löslichkeitsverhältnisse werden nach ihm durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Menge HCl in 100 Thln. H_2O	Menge des in 1000 Gewichtstheilen Flüssigkeit gelösten Chlorbleis				
	bei 0⁰	bei 20⁰	bei 40⁰	bei 55⁰	bei 80⁰
0·0	8·0	11·8	17·0	21·0	31·0
5·6	2·8	3·0	4·6	6·5	12·4
10·0	1·2	1·4	3·2	5·5	12·0
18·0	2·4	4·8	7·2	9·8	19·8
21·9	4·7	6·2	10·4	12·9	23·8
31·5	11·9	14·1	19·0	24·0	38·0
46·0	29·8	30·0 [2])	—	—	—

Aus heiss bereiteten Auflösungen krystallisirt es in nadelförmigen Krystallen des rhombischen Systems, die oft eine sehr bedeutende Länge haben. Weingeist von 94 Proc. löst es nicht — was in manchen Fällen zur Trennung des Antimonchlorids und Wismuthchlorids von Chlorblei benutzt werden kann —, verdünnterer löst es in dem Maasse reichlicher, als derselbe mehr Wasser enthält. Lösungen mancher Salze, so von essigsaurem und unterschwefligsaurem Natrium, nehmen in Folge von Wechselzersetzung oder der Bildung von löslichen Doppelsalzen mehr davon auf als Wasser; Chlorcalcium beschränkt aber im Gegentheil seine Löslichkeit.

Uebergiesst man Chlorblei mit Salzsäure und leitet in die Lösung Chlorgas, so wird das Chlorblei in bedeutender Menge gelöst, indem die Flüssigkeit sich roth färbt. Dieselbe enthält dann wahrscheinlich Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, das durch Erwärmen unter Chlorentwickelung zersetzt wird. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich reichlich Bleisuperoxyd aus. Das Tetrachlorid ist daher wahrscheinlich nur bei Gegenwart einer gewissen Menge von Salzsäure beständig, während es sich mit Wasser nach der Gleichung $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$ zersetzt. Auch durch Auflösen von Bleisuperoxyd in abgekühlter concentrirter Salzsäure erhält man eine Flüssigkeit, die wahrscheinlich Bleitetrachlorid enthält [3]). Alkalien fällen aus derselben Bleisuperoxyd und beim Verdunsten im Vacuum über concentrirter Kalilauge entstehen nach Rivot, Beudant und Daguin [4]) neben Krystallen von $PbCl_2$ auch solche von $PbCl_4$. Leitet man in eine concentrirte Lösung von Chlornatrium Chlorgas und setzt man dabei nach und nach Chlorblei zu, so löst sich dies und es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche nach Sobrero

[1]) Compt. rend. 92, 718. — [2]) Bei 17⁰. — [3]) Millon, J. Pharm. [3] 18, 299; O. Seidel, J. pr. Chem. [2] 20, 200; W. W. Fischer, Chem. Soc. J. 53, 282; A. Ditte, Compt. rend. 91, 765. — [4]) Ann. min. [5] 4, 239.

und Selmi[1]) ebenfalls Bleisuperchlorid enthält. In der Flüssigkeit ist nämlich mehr Chlor vorhanden, als die Chlornatirumlösung für sich aufnehmen kann.

Das Chlorblei schmilzt sehr leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen, durchscheinenden Masse, weshalb es von den älteren Chemikern Hornblei genannt wurde. Das specifische Gewicht des gefällten Chlorbleis ist nach Karsten 5·8022, des bei abgehaltener Luft geschmolzenen 5·6824, des krystallisirten nach Schabus 5·802, des natürlichen 5·238. Bei mässiger Glühhitze und Ausschluss der Luft verdampft es nicht; bei Luftzutritt, so auf der Kohle vor dem Löthrohre, gibt es einen starken, weissen Rauch, der dem Antimonrauche gleicht. Nach Carnelley und Williams[2]) siedet es zwischen 861 und 1000°. Das specifische Gewicht des Dampfes ist nach Roscoe[3]) = 9·12 bis 9·72, das der Formel $PbCl_2$ entsprechende 9·62.

Das Chlorblei absorbirt, nach H. Rose, etwas über 9 Proc. Ammoniakgas; die entstehende Verbindung ($2PbCl_2, 3NH_3$ verlangt 9·18 Proc. NH_3) entlässt das Ammoniak beim Erwärmen sehr leicht.

Basische Bleichloride. Oxychloride. — Chlorblei und Bleioxyd lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, die geschmolzenen Massen sind bei grösserem Gehalte an Oxyd gelb. Die Neigung des Chlorbleis, sich mit Bleioxyd zu verbinden, ist sehr gross, so dass die Bildung von Oxychloriden sehr leicht erfolgt. Die wasserhaltigen Oxychloride sind weiss. Salpetersäure entzieht den Oxychloriden das Oxyd.

Das Oxychlorid, $PbO, PbCl_2$, findet sich in der Natur als Matlockit in durchscheinenden, gelblichgrünen Tafeln des tetragonalen Systems von 7·21 specifischem Gewichte. Es entsteht, wenn man eben gefälltes Chlorblei mit einer kalten, concentrirten Lösung von Bleizucker übergiesst und damit stehen lässt, wobei Essigsäure frei wird. Es enthält ½ Mol. Wasser (Brandes[4]). — Dasselbe Oxychlorid, jedoch mit 1 Mol. H_2O, resultirt bei unvollständiger Fällung einer Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser, und auf diese Weise aus Bleiglanz es darzustellen, hat Pattinson empfohlen, um es als weisse Farbensubstanz zu benutzen (Pattinson's Bleiweiss), das Silber des Bleiglanzes zu gewinnen und dessen Schwefel zu verwerthen. Der gemahlene Bleiglanz wird mit concentrirter Salzsäure erhitzt, das Schwefelwasserstoffgas in dem Schwefelofen einer Schwefelsäurefabrik verbrannt und so auf Schwefelsäure verarbeitet. Das entstandene Chlorblei wird, nachdem es abgewaschen, in Wasser gelöst, wobei das Silber des Bleiglanzes als Schwefelsilber oder Chlorsilber zurückbleibt. Die Lösung wird nun rasch mit soviel Kalkwasser vermischt, dass dies genau die Hälfte des Chlors entzieht. Man lässt hierzu die Lösung und das Kalkwasser aus zwei Behältern ausfliessen und im Momente des Ausfliessens sich treffen und mischen. Das erhaltene Präparat ist sehr locker, hat einen bräunlichen Schein, deckt aber als Farbsubstanz sehr gut. Die grosse Menge von Wasser, welche man zur Lösung des Chlorbleis und Kalks nöthig hat (der Kalk wird wohl auch als Kalkmilch angewandt werden können), sowie der Umstand, dass der Bleiglanz nicht leicht

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1850, 615. — [2]) Chem. Soc. J. 35, 563. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 27, 426; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 1196. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 10, 273.

durch die Salzsäure vollständig zersetzt wird, erschweren das Verfahren [1]). Die wasserfreie Verbindung wird durch Glühen von Chlorblei an der Luft, bis es keine Dämpfe mehr ausstösst, oder durch Zusammenschmelzen von gleichen Molecülen Chlorblei und kohlensaurem Blei erhalten.

Das Oxychlorid, $2 PbO, PbCl_2$, findet sich als farbloses, krystallinisches Mineral zu Mendip in Somersetshire (Mendipit). Nach Ditte [2]) entsteht es bei allmäligem Zusatze von Kalilauge zu in Wasser vertheiltem Chlorblei in die gesammte Flüssigkeit ausfüllenden, durchsichtigen Nadelsternen, oder beim Uebergiessen von Bleihydroxyd mit Chlorkaliumlösung. Es färbt sich am Lichte oberflächlich braunroth.

Wasserhaltiges Oxychlorid, $3 PbO, PbCl_2 + 4 H_2O$, ist, nach Berzelius, der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen einer Lösung von Chlorblei mit Ammoniakflüssigkeit niederfällt. — Rührt man Bleiglätte, welche mit Kochsalz gemengt ist, mit Wasser zu einem dünnen Brei an, so entsteht allmälig ein weisses Oxychlorid, indem gleichzeitig Natron sich bildet. Dies Oxychlorid soll ebenfalls das Trioxychlorid sein. Es wird in England zur Bereitung der unter dem Namen Turner's Gelb bekannten hochgelben Farbe benutzt. Man erhält dieselbe dadurch, dass man fein gemahlene Bleiglätte mit einer Lösung von $^1/_8$ bis $^1/_4$ Kochsalz zu einer breiigen Masse vermischt, diese nach mehrtägigem Stehen mit Wasser auswäscht und den Rückstand erhitzt oder schmilzt. Scheele hatte die Zersetzung des Kochsalzes durch Bleiglätte zur Darstellung von Natron empfohlen; die Zersetzung ist aber zu unvollständig.

Schmilzt man ein Gemenge von 10 Bleioxyd oder Mennige mit 1 Salmiak, so entsteht, unter Abscheidung von metallischem Blei, ein sehr basisches Chlorid, welches beim Erkalten zu einer, auf dem Bruche grossblättrig krystallinischen, glänzenden, goldgelben Masse erstarrt. Dieselbe kommt unter dem Namen Casseler Gelb in den Handel und wurde früher, als das Chromgelb noch nicht bekannt war, sehr viel als Farbsubstanz benutzt. Sie entspricht annähernd der Formel $7 PbO, PbCl_2$. Die Ausscheidung von Blei bei ihrer Darstellung ist die Folge der reducirenden Wirkung des Ammoniaks, das durch das Bleioxyd aus dem Salmiak entwickelt wird.

Bromblei, Bleibromid, $PbBr_2$. — Wie das Chlorblei zu erhalten, also durch Behandeln von Bleioxyd mit einer hinreichenden Menge von wässeriger Bromwasserstoffsäure oder durch Zugeben einer Bleisalzlösung zu Bromwasserstoffsäure oder zu einem auflöslichen Bromide, z. B. Eisenbromür. In ausgezeichneten Krystallen erhält man es nach Th. Hjortdahl [3]) durch langsames Verdunsten einer Lösung von metallischem Blei in bromhaltigem Alkohol. Es gleicht im Allgemeinen völlig dem Chlorblei. Kaltes Wasser löst es wenig, heisses löst es reichlicher; Säuren erhöhen die Löslichkeit. Aus der Lösung krystallisirt es in langen, farblosen, rhombischen Nadeln, die nach scharfem Trocknen das specifische Gewicht 6·611 bei 17·5⁰ (Kremers) bis 6·6302⁰ (Karsten) haben. Aus einer Lösung des Brombleis in heisser, concentrirter Bromwasserstoffsäure (72 Thle. BrH in 100 Thln. Säure) krystallisirt nach Ditte [4]) das Hydrat $PbBr_2 + 3 H_2O$ in weissen, seidenglänzenden Nadeln. Leitet man in die

[1]) Heeren, Dingl. pol. J. 126, 37. — [2]) Compt. rend. 94, 1180. — [3]) Zeitschr. Krystall. 3, 302. — [4]) Compt. rend. 92, 718.

Lösung Bromwasserstoff, so scheiden sich nach dem genannten Chemiker weisse Nadeln von der Zusammensetzung $5 PbBr_2, 2 HBr + 10 H_2O$ beim Erkalten aus. Das Bromblei schmilzt in höherer Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, hornartigen Masse erstarrt. An der Luft erhitzt, gibt es weisse Nebel und es bleibt eine gelbe Masse, welche das Oxybromid, $PbBr_2, PbO$, enthält. Digerirt man das Bromid mit Bleizuckerlösung, so verwandelt es sich ebenfalls in dasselbe Oxybromid. Eine Doppelverbindung von Bromblei und Chlorblei, $PbBr_2, PbCl_2$ oder $Pb\frac{Br}{Cl}$, beobachtete W. Iles [1]) in einem Hochofen. Sie bildete weisse, zarte Blättchen oder lange, spitze Nadeln, liess sich aus Wasser umkrystallisiren und hatte ein specifisches Gewicht von 5·741.

Jodblei, Bleijodid, PbJ_2. — Die Verbindung scheidet sich als citronengelber Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Blei zu einer Lösung von Eisenjodür gibt, und dies ist der billigste Weg zur Darstellung desselben. Anstatt des Eisenjodürs können auch Jodkalium und Jodcalcium genommen werden. Wendet man essigsaures Blei anstatt des salpetersauren an, so muss man, wenigstens bei der Fällung mit Jodkalium, die Lösung mit etwas Essigsäure oder Salpetersäure ansäuern. Es wird dadurch die Bildung von basischem Jodid — bei Ueberschuss an Bleisalz — und die Bildung von löslichem Doppelsalze — bei Ueberschuss an Jodkalium — vermieden (Boudet, Huraut [2]).

Das Jodid bildet ein gelbes Pulver oder goldgelbe, sechsseitige Blättchen oder Säulen vom specifischen Gewichte 6·0282 (Karsten) bis 6·384 (Filhol [3]). Es schmilzt beim Erhitzen zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche zu einer gelben Masse erstarrt; bei Zutritt der Luft geschmolzen, entweicht Jod und es entsteht basisches Jodid. Es bedarf 194 Thle. siedendes und 1235 Thle. kaltes Wasser, um gelöst zu werden (Denot). Aus der heissen Lösung, welche farblos ist, scheidet es sich beim Erkalten in prächtig goldglänzenden, biegsamen, sechsseitigen Blättchen ab. Man erhält es so, wenn man bei der Darstellung die betreffenden Lösungen siedend heiss und hinreichend verdünnt anwendet. Mit überschüssigem schwefligsaurem Natrium setzt es sich zu schwefligsaurem Blei und Jodnatrium um; entsprechend wirkt ein Ueberschuss von wässeriger schwefliger Säure in der Wärme (Michaelis und Koethe [4]). Das Jodblei absorbirt Ammoniak, die weisse Verbindung $PbJ_2, 2 NH_3$ bildend.

Basische Bleijodide, Oxyjodide sind mehrere bekannt. Das Oxyjodid, $PbO, PbJ_2 + H_2O$, bildet sich [5]), wie schon angedeutet, wenn man Jodkaliumlösung zu überschüssiger Bleizuckerlösung bringt und den entstandenen Niederschlag mit der Flüssigkeit digerirt. Es ist ein weisses, krystallinisches, oder gelblich weisses Pulver, unlöslich in Wasser, daher von etwa beigemengtem Jodblei durch Auskochen mit Wasser zu befreien. Aus gewöhnlichem Bleiessig, der meist auf 1 Mol. essigsaures Blei 1 Mol. Blei enthält, wird dieselbe Verbindung erhalten. Nach Ditte [6])

---

[1]) Chem. News 43, 216. — [2]) Pharm. Centralbl. 1847, 559 und 1849, 671. — [3]) Ueber die Ausdehnung des Jodbleis vergl. G. F. Rodwell, Lond. Roy. Soc. Proc. 32, 23. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 999. — [5]) Siehe Brandes in Ann. Chem. Pharm. 10, 269. — [6]) Compt. rend. 92, 145; Ann. chim. phys. [5] 24, 231.

erhält man durch Einwirkung von Jodkalium auf Bleihydroxyd oder Bleisuperoxyd ein Oxyjodid, das nur halb so viel Wasser enthält, $(PbO, PbJ_2) + H_2O$, im ersteren Falle unter Freiwerden von Kali, im letzteren unter Abscheidung von Jod. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder weisse, glänzende Krystalle. Bringt man Bleisuperoxyd mit Jodkalium bei Gegenwart von Kohlensäure zusammen, so bildet sich das Doppelsalz $PbJ_2, PbO, K_2CO_3 + 2H_2O$, bei überschüssiger Kohlensäure $2(PbJ_2, PbO), 3K_2CO_3 + 2H_2O$, bei überschüssigem Jodkalium dagegen $PbJ_2, 2KJ + 4H_2O$, bei Gegenwart von Kaliumcarbonat endlich $PbJ_2, 2KJ, K_2CO_3 + 3H_2O$. — Bei Anwendung von drittel essigsaurem Bleioxyd soll die Verbindung $2PbO, PbJ_2 + H_2O$ entstehen (Denot[1]), auch wenn man geschlämmtes Bleioxyd so oft mit einer Auflösung von Jodblei kocht, bis Jodblei in der Flüssigkeit bleibt (Kühn). — Aus einer siedenden Lösung von Jodblei soll Ammoniak die noch basischere Verbindung $3PbO, PbJ_2 + 2H_2O$ ausscheiden (Kühn), und mit Hülfe von sechstel essigsaurem Blei und Jodkalium soll sich die Verbindung $5PbO, PbJ_2$ darstellen lassen (Denot). Ditte erhielt durch Behandeln der oben angegebenen Verbindung PbO, PbJ_2 mit einem grossen Ueberschusse von Kali das Oxyjodid $5PbO, PbJ_2 + 7H_2O$.

Löst man Jodblei in mässig heisser Jodwasserstoffsäure, so scheiden sich beim Erkalten weisse, seidenglänzende Nadeln von saurem Jodblei: PbH_2J_4 (Wasserstoffbleijodid) ab, die im Vacuum und an der Luft Jodwasserstoffsäure entlassen, auch durch Wasser zersetzt werden. Nach Berthelot[2]) enthalten dieselben 10 Mol. H_2O.

Aus einer Auflösung von 1 Mol. Jodblei und 1 Mol. Jodkalium in siedendem Wasser schiessen beim Erkalten gelbe, glänzende Blättchen an, welche nach der Formel KJ, PbJ_2 zusammengesetzt sind. Löst man dies Salz in einer Auflösung von Jodkalium, so krystallisirt beim Erkalten das Salz $4KJ, PbJ_2$ in weissen Nadeln (Boullay[3]). Ditte[4]) erhielt dagegen durch Behandeln von Jodblei mit Jodkalium ein Salz, $PbJ_2, 2KJ + 4H_2O$. Zuerst löst sich von dem Jodblei eine geringe Menge in der Jodkaliumlösung auf, dann verwandelt es sich nach und nach unter Aufblähen in weisse, verfilzte Krystalle. Bei Anwendung einer concentrirten Jodkaliumlösung scheiden sich beim Erkalten schöne, oft mehrere Centimeter lange Nadeln aus. Beim Erhitzen wird das Salz unter Wasserverlust goldgelb, durch Wasser wird es zersetzt. Giesst man in überschüssiges, concentrirtes, wässeriges Jodkalium eine Lösung von salpetersaurem Blei, so scheidet sich nach Boullay die Verbindung $5KJ, PbJ_2$ in seidenglänzenden, gelblichen Krystallen aus und aus der Mutterlauge krystallisirt nach einigen Tagen das Salz $4KJ, 3PbJ_2$ in gelben Säulen.

Jodblei und Chlorblei können wegen Isomorphie in verschiedenen Verhältnissen in Krystalle eingehen[5]). Eine Verbindung von Jodblei mit Chlorblei, $PbCl_2, PbJ_2$ oder $PbClJ$, entsteht nach Labouré[6]) beim Erkalten einer Lösung von Jodblei in kochender Salzsäure in schwefelgelben Prismen. Engelhardt[7]) fand in denselben mehr Jodblei. Eine andere Verbindung erhält man, nach Poggiale[8]), wenn man Jodblei bis zur

[1]) Berzelius, Jahresber. 15, 177. — [2]) Compt. rend. 91, 1024. — [3]) Ann. chim. phys. [2] 34, 366. — [4]) Compt. rend. 92, 1341. — [5]) Engelhardt, Chem. Centralbl. 1855, 817. — [6]) J. Pharm. [3] 4, 328. — [7]) Petersb. Acad. Bull. 14, 145; J. pr. Chem. 67, 293. — [8]) Compt. rend. 20, 1180.

Sättigung in einer heissen Auflösung von Salmiak auflöst und die Lösung erkalten lässt. Es bildet gelbe Nadeln, der Formel $PbJ_2, 2PbCl_2$ entsprechend.

Die Mutterlauge von der vorigen Verbindung liefert, nach demselben Chemiker, beim Verdunsten, weisse, seidenglänzende Vegetationen eines Ammoniumbleijodids von der Formel $4NH_4Cl, PbJ_2 + 2H_2O$, während Völkel[1]), als er eine gemengte Lösung von Jodkalium und Salmiak siedend mit essigsaurem Blei vermischte, mit der Vorsicht, dass kein permanenter Niederschlag blieb, beim Erkalten ein Doppeljodid in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln erhielt, das nach der Formel $3NH_4Cl, PbJ_2$ zusammengesetzt war. Beide Doppeljodide werden durch Wasser unter Ausscheidung von Jodblei zersetzt.

Kocht man kohlensaures Blei wiederholt mit einer Auflösung von Jodblei, so geht es in die gelbe, unlösliche Verbindung $PbJ_2 + PbCO_3$ über (Poggiale).

Fluorblei (Bleifluorid), $PbFl_2$. — Die Verbindung scheidet sich als weisses Pulver ab, wenn man eine Auflösung von Bleizucker zu Fluorwasserstoffsäure gibt. Sie löst sich wenig in Wasser, auch nicht reichlicher auf Zusatz von Flusssäure, wohl aber in Salpetersäure. Durch Behandeln mit Ammoniak wird ein löslicheres, basisches Fluorid erhalten (Berzelius). — Eine Verbindung von Fluorblei mit Chlorblei, $Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Fl}$, bildet sich, wenn eine Auflösung von Chlorblei mit Fluornatrium oder wenn eine Auflösung von essigsaurem Blei mit einem aufgelösten Gemenge aus 2 Thln. Fluornatrium und 3 Thln. Kochsalz gefällt wird. Sie ist in Wasser schwer löslich.

Unterchlorigsaures Blei. — Wenn man eine Lösung von Chlorkalk mit Salpetersäure neutralisirt und dann zu derselben salpetersaures Blei gibt, so fällt Chlorblei nieder und in der Flüssigkeit bleibt unterchlorigsaures Blei. Sie bleicht Pflanzenfarben, zersetzt sich aber sehr bald unter Ausscheidung von Bleisuperoxyd und Entwickelung von Chlor (Berzelius' Lehrbuch).

Chlorigsaures Blei, $Pb(ClO_2)_2$. — Dies zuerst von Millon dargestellte Salz ist das interessanteste der Chlorigsäuresalze. Man erhält es leicht, wenn man zu einer 50 bis 60° C. warmen Lösung von chlorigsaurem Baryum oder Calcium (durch Neutralisiren der Lösung der chlorigen Säure mit Baryt oder Kalk dargestellt), der man etwas freie Säure zugesetzt hat, eine Lösung von salpetersaurem Blei gibt. Es scheidet sich in schwefelgelben Krystallflittern ab, die man mit warmem Wasser abwäscht.

Das Salz wird schon bei der Siedehitze des Wassers unter mässiger Explosion zersetzt; mengt man es in einem Schälchen mittelst eines Glasstabes mit etwas gepulvertem Schwefel, so brennt die Masse schon bei gelindem Drucke mit weissem Lichte ab. Es kann wichtiger Anwendung fähig werden (Zündsätze, Zündmischungen, Schiel[2]). — Aus der vom gefällten, gelben Bleisalze abfiltrirten Flüssigkeit erhält man nach einiger Zeit manchmal kleine, schwach gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle des

[1]) Pogg. Ann. 62, 252. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 109, 322.

Doppelsalzes $2\,Pb(ClO_2)_2 + PbCl_2$ oder häufiger solche, denen die Zusammensetzung $3\,Pb(ClO_2)_2 + 2\,PbCl_2$ entspricht (Schiel). Vergl. 1. Abth., S. 363.

Chlorsaures Blei. — Die, durch Auflösen von Bleioxyd in wässeriger Chlorsäure erhaltene Lösung gibt beim Verdampfen monokline Prismen des Salzes, $Pb(ClO_3)_2 + H_2O$, welche an der Luft matt und undurchsichtig werden, sich in Wasser und Weingeist leicht lösen und, mit brennbaren Körpern gemischt, durch Schlag wie das Kaliumsalz detoniren. Bei 130° C. geht das Wasser weg; in höherer Temperatur entweichen Chlor und Sauerstoff und es bleibt ein Gemenge von Chlorblei und Superoxyd zurück, aus welchem in noch höherer Temperatur gelbes basisches Chlorblei, $PbCl_2 + 2\,PbO$, entsteht (Wächter[1]), Marignac).

Ueberchlorsaures Blei, $Pb(ClO_4)_2$. — Leicht lösliches, in prismatischen Nadeln krystallisirendes Salz, durch Auflösen von Bleioxyd in wässeriger Ueberchlorsäure und Abdampfen zu erhalten (Serullas[2]). Ein basisches Salz von der Formel $2\,PbO, Cl_2O_7 + 2\,H_2O$, oder das neutrale Bleisalz des Hydrates, $Cl_2O_5(OH)_4$, erhält man in zweierlei wesentlich verschiedenen monoklinen Krystallen, wenn man eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes mit kohlensaurem Blei kocht und die nach dem Verdunsten dieser Lösung bleibenden Krystalle mit Wasser behandelt, wobei sie in ein weisses, unlösliches, mehrbasisches Salz und in obiges sich auflösendes überchlorsaures Blei zerfallen, das aus der Lösung bei dem Verdampfen krystallisirt (Marignac[3]).

Bromsaures Blei. — Durch Auflösen von Bleiweiss in der wässerigen erwärmten Säure und Abdampfen erhält man kleine, glänzende, luftbeständige Krystalle von $Pb(BrO_3)_2 + H_2O$. Sie sind isomorph mit dem analogen Strontiumsalze, lösen sich etwas schwierig in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und werden beim Erhitzen zersetzt (Rammelsberg).

Jodsaures Blei, $Pb(JO_3)_2$. — In Wasser unlösliches weisses Pulver, durch wechselseitige Zersetzung zu erhalten. Gibt beim Erhitzen Jod und Sauerstoff mit Zurücklassung von Bleioxyd und Jodblei (Rammelsberg).

Ueberjodsaures Blei, $Pb_3J_2O_{10} + 2\,H_2O$. — Aus einer Auflösung von salpetersaurem Blei fällt eine Auflösung von Tetranatriumperjodat, $Na_4J_2O_9 + 3\,H_2O$, in möglichst wenig Salpetersäure, oder eine Lösung von Mononatriumperjodat, $NaJO_4$, das Salz von der angegebenen Zusammensetzung als weisses Pulver. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Salz (Benckieser[4]).

Schwefligsaures Blei, $PbSO_3$. — Ein weisses, unlösliches Pulver, durch wechselseitige Zersetzung oder durch Einleiten von schwefliger Säure in Bleizuckerlösung zu erhalten. Es ist wasserfrei und gibt beim Erhitzen schweflige Säure, mit Zurücklassung eines Gemenges von schwefelsaurem Blei, Schwefelblei und Bleioxyd. Man hat es als Surrogat für Bleiweiss empfohlen (Richardson).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **52**, 233. — [2]) Ann. chim. phys. **46**, 306; Berzelius, Jahresber. **12**, 119. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1855, 398; vergl. Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **121**, 356. — [4]) Berzelius, Jahresber. **12**, 125.

Schwefelsaures Blei. — Formel: $PbSO_4$. — Moleculargewicht = 303. — In 100: PbO = 73·6, SO_3 = 26·4.

Das schwefelsaure Blei findet sich rhombisch krystallisirt in der Natur (Bleivitriol, specifisches Gewicht 6·17 bis 6·298). — Man erhält es als weissen Niederschlag, welcher aus kleinen Krystallen besteht, wenn man zu der Auflösung von essigsaurem Blei Schwefelsäure gibt. Aus der Lösung von salpetersaurem Blei gefällt, enthält es stets von diesem (Vogel). In der Form des Bleivitriols erhält man es nach Manross, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Kalium mit Wasser übersichtet und in die Wasserschicht einen Platindraht hängt, an dessen Ende einige Gramm Chlorblei angeschmolzen sind. Auch durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kalium mit Chlorblei erhält man es in Krystallen (Manross[1]). Als Nebenproduct wird es in Färbereien gewonnen, beim Vermischen von Alaunauflösung mit einer Auflösung von Bleizucker, behufs der Darstellung einer Auflösung von essigsaurer Thonerde.

Das schwefelsaure Blei ist fast unlöslich in Wasser [1 Thl. erfordert nach Fresenius[2]) 22 816 Thle. Wasser bei 11^0, nach Rodwell[3]) 31 569 Thle. bei 15^0 zur Lösung] und in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. löst sich in 36 504 Thln. der verdünnten Säure, Fresenius), deshalb wirkt letztere nicht auf metallisches Blei. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, daher findet es sich in der englischen Schwefelsäure; beim Verdünnen mit Wasser wird es abgeschieden. Salpetersäure oder Salzsäure lösen es in nicht unbeträchtlicher Menge auf. Nach Bischof[4]) wird 1 Thl. des Salzes von 172 Thln. Salpetersäure, deren specifisches Gewicht 1·144 ist, bei 12·5^0 gelöst. Da man, bei Analysen, das Blei sehr häufig durch Schwefelsäure ausfällt, so muss dahin gesehen werden, dass die Flüssigkeit keine andere freie Säure ausser Schwefelsäure enthält. Sind daher Salpetersäure und Salzsäure vorhanden, so müssen diese durch Verdampfen, unter Zusatz von Schwefelsäure, vollständig entfernt werden. Ein grosser Ueberschuss von freier Schwefelsäure vermindert oder verhindert seine Auflöslichkeit in anderen Säuren (Wackenroder[5]). In reichlicher Menge wird es von den Auflösungen verschiedener Ammoniumsalze aufgenommen, so namentlich von schwefelsaurem Ammonium (s. unten), salpetersaurem (in 969 Thln. einer Lösung vom specifischen Gewichte 1·29), essigsaurem (in 47 Thln. einer Lösung vom specifischen Gewichte 1·036) und weinsaurem Ammonium.. Auch unterschwefligsaures Natrium und essigsaures Natrium oder Calcium lösen es (Löwe, Städel, Dibbits).

Beim Glühen verliert das Salz leicht einen Theil der Schwefelsäure, so dass man bei der quantitativen Bestimmung des Bleies oder des Schwefels als schwefelsaures Blei grosse Vorsicht anwenden muss (Erdmann und Marchand[6]). Bei Gegenwart von Kieselsäure oder Thon entlässt es in der Glühhitze leicht die Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Blei wird sehr leicht auf der Kohle vor dem Löthrohre zu Blei reducirt, unter Entweichen von schwefliger Säure. Erhitzt man schwefelsaures Blei mit Kohle, so sind die Resultate verschieden nach

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **82**, 348. — [2]) Daselbst **59**, 125. — [3]) Chem. News **11**, 50. — [4]) Schw. J. **51**, 228. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **41**, 319. — [6]) J. pr. Chem. **31**, 39.

der Temperatur und nach der Menge der Kohle. Wird Kohle im Ueberschusse genommen und erhitzt man rasch, so resultirt das Sulfid PbS; bei langsamem Erhitzen entwickelt sich viel schweflige Säure und es entsteht das Subsulfid Pb_2S. Wird nur so viel Kohle genommen, als eben zur Desoxydation der Schwefelsäure und Reduction des Oxyds ausreicht, so resultirt reines Blei, mit einer kleineren Menge von Kohle wird Bleioxyd erhalten.

Wichtig für die hüttenmännische Gewinnung des Bleies ist auch die Wechselwirkung zwischen schwefelsaurem Blei und Schwefelblei. Schmilzt man gleiche Molecüle von beiden, so entweicht schweflige Säure und es scheidet sich Blei aus:



$$PbSO_4 + PbS = 2SO_2 + Pb_2.$$

Werden 2 Mol. schwefelsaures Blei und 1 Mol. Schwefelblei geschmolzen, so resultiren schweflige Säure, Bleioxyd und Blei:



$$2PbSO_4 + PbS = 3SO_2 + 2PbO + Pb.$$

Metallisches Zink und Eisen reduciren auf nassem Wege aus dem schwefelsauren Blei metallisches Blei, das dabei im schwammigen Zustande auftritt (S. 1167). Die Reduction erfolgt leichter bei Gegenwart von etwas Kochsalz. Mit kohlensauren Alkalien gibt es auf nassem oder trocknem Wege schwefelsaure Alkalien und kohlensaures Blei oder Bleioxyd. Es wird durch die Lösungen der kohlensauren Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt, wenn man dieselben öfter erneuert. Dies ermöglicht die Trennung desselben von schwefelsaurem Baryum. Die Lösungen der einfach kohlensauren Alkalien nehmen bei der Zerlegung etwas Blei auf, die der zweifach kohlensauren Alkalien nicht (H. Rose[1]). Mit einer Auflösung von chromsaurem Kalium im feuchten Zustande zusammen gerieben, gibt es Chromgelb (siehe chromsaures Blei). Concentrirte Salzsäure verwandelt es in Chlorblei und macht Schwefelsäure frei.

Man hat das schwefelsaure Blei als Surrogat für Bleiweiss empfohlen; es besitzt aber ein geringes Deckvermögen, weil es krystallinisch ist. Richardson hat indess gefunden, dass es undurchsichtig (amorph), also deckend, dargestellt werden kann, auf ähnliche Weise, wie man in England das Bleiweiss nach der Methode von Benson bereitet, nämlich dadurch, dass man zu einem dicken Gemische von Bleiglätte und Wasser, welches eine geringe Menge von Bleizucker enthält, nach und nach Schwefelsäure hinzusetzt. Das so gewonnene Product enthält einen beträchtlichen Ueberschuss an Bleihydroxyd und kann anstatt Bleiweiss benutzt werden.

Zur Verwerthung des als Nebenproduct abfallenden schwefelsauren Bleies sind mannichfaltige Vorschläge gemacht worden. Die Reduction zu Metall wird am besten auf ähnliche Weise, wie auf der Kohle vor dem Löthrohre bewerkstelligt, das heisst, man behandelt das Salz unter Zusatz von Kohle auf dem Herde eines Flammenofens unter tüchtiger Bearbeitung mit eisernen Stangen (Völkel[2]). — Schnedermann[3]) empfiehlt, das Salz lufttrocken mit 67 Proc. Kreide, 12 bis 16 Proc. Kohle und

[1]) Pharm. Centralbl. f. 1855, 583. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 82, 64; auch Dingl. pol. J. 124, 145. — [3]) Dingl. pol. J. 125, 440.

37 Proc. Flussspath zu schmelzen, im Grossen in einem Flammenofen. — Es kann durch Eisen (selbst Gusseisenspäne) und Zink unmittelbar, nach Zugabe von etwas Kochsalz, reducirt werden, oder nach vorhergehender Umwandlung in Chlorblei mittelst Salzsäure (siehe oben). Wichmann verwandelt es durch Eintragen in siedende Natronlauge von 1·25 specifischem Gewichte in glätteähnliches Bleioxyd. Man setzt der Lauge nach und nach so viel zu, bis sie nicht mehr auf der Zunge sticht, verdünnt mit Wasser und lässt das Oxyd sich ablagern. Die Lösung von schwefelsaurem Natrium wird verdampft; sie liefert ein für Glashütten sehr brauchbares Salz. — Man kann auch das schwefelsaure Blei auf Chromgelb verarbeiten (siehe dies) oder durch Einwirkung von kohlensaurem Natrium kohlensaures Blei daraus darstellen. Die Verwandlung in kohlensaures Blei mittelst Gaswasser, welches zuvor durch eine kleine Menge des Salzes oder durch etwas Eisenvitriol von Schwefelammonium befreit worden ist, wird wegen der grossen Verdünnung dieser Lösung von kohlensaurem Ammonium praktisch nicht ausführbar sein, oder man müsste zuvor durch Destillation des Wassers eine concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes darstellen.

Ein saures schwefelsaures Blei, $PbH_2(SO_4)_2 + H_2O$, ist von C. Schultz[1]) beschrieben worden. Lässt man eine Lösung des neutralen Salzes in siedender Schwefelsäure erkalten, so krystallisirt anfangs neutrales Salz, aus der davon abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich aber bei langsamem Zutritt von feuchter Luft das saure Salz aus. Ein basisches Salz, Pb_2SO_5, entsteht nach Kühn[2]) beim Behandeln des neutralen Salzes mit Ammoniak, nach Berthier[3]) beim Zusammenschmelzen des neutralen Salzes mit Bleioxyd, und nach Barfoed[4]) beim Fällen einer heissen, überschüssigen Lösung von schwefelsaurem Natrium mit zweibasisch ameisensaurem Blei.

Die Mineralien Leadhillit und Lanarkit sind Verbindungen von schwefelsaurem Blei mit kohlensaurem Blei; das erstere (rhombisch, specifisches Gewicht 6·26 bis 6·44) enthält auf 1 Mol. Schwefelsäuresalz 3 Mol. Kohlensäuresalz, das andere (monoklin, specifisches Gewicht 6·3 bis 7) besteht aus gleichen Molecülen der beiden Salze.

Schwefelsaures Blei-Ammonium, $(NH_4)_2SO_4 + PbSO_4$. — Zur Darstellung des Salzes fällt man am besten eine mässig concentrirte Bleizuckerlösung mit verdünnter, im Ueberschusse zugesetzter Schwefelsäure, neutralisirt dann die Säure mit Ammoniak und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, wobei sich Alles löst, wenn es nicht an Ammoniak fehlt. Beim Erkalten schiesst das Doppelsalz in kleinen, aber scharfen, glänzenden Krystallen an. Sollten sie nicht entstehen, so muss man die Flüssigkeit wieder erhitzen und Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung hinzufügen. Die Krystalle geben beim Erhitzen ein Sublimat von schwefligsaurem Ammonium und werden im Wasser milchweiss durch Zersetzung, nämlich durch Ausscheidung von schwefelsaurem Blei (Wöhler[5]).

Unterschwefelsaures Blei. — Durch Auflösen von kohlensaurem Blei in wässeriger Unterschwefelsäure und Abdampfen der Lösung erhält

---

[1]) Pogg. Ann. 133, 137. — [2]) Arch. Pharm. [2] 50, 281. — [3]) Ann. chim. phys. 43, 287. — [4]) Overs. over Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1869, Nr. 3, 13. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 43, 126.

man grosse, hexagonale (rhomboëdrisch-hemiëdrische) Krystalle, der Formel $PbS_2O_6 + 4H_2O$ entsprechend. Sie sind luftbeständig, leicht löslich in Wasser und haben gleiche Form mit dem correspondirenden Strontium- und Calciumsalze. Aus der Lösung des Salzes scheidet eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Menge von Ammoniak zarte Nadeln von halbsaurem Salze, ein Ueberschuss von Ammoniak ein noch weit basischeres Salz aus (Heeren[1]).

Unterschwefligsaures Blei, PbS_2O_3. — Durch wechselseitige Zersetzung löslicher Blei- und Unterschwefligsäuresalze, z. B. von salpetersaurem Blei und unterschwefligsaurem Calcium zu erhalten. Ein weisser Niederschlag, in Wasser höchst wenig löslich, aber löslich in den Auflösungen von unterschwefligsauren Alkalien, mit denen es Doppelsalze bildet. Beim Erhitzen schwärzt es sich; in einer Retorte erhitzt, hinterlässt es Schwefelblei und etwas schwefelsaures Blei, indem schweflige Säure entweicht; an der Luft erhitzt, verglimmt es wie Zunder.

Die Doppelsalze, welche das unterschwefligsaure Blei mit den Unterschwefligsäuresalzen der alkalischen Basen bildet, sind von Rammelsberg[2]) untersucht worden.

Unterschwefligsaures Blei-Kalium. — Zur Darstellung des Salzes schüttelt man das frisch gefällte Bleisalz mit einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes, wo dann beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu höchst feinen, seidenglänzenden Nadeln erstarrt, die sich so dicht an einander legen, dass man die krystallinische Beschaffenheit nicht wahrnimmt. Die Mutterlauge muss durch Auspressen entfernt werden. Siedhitze ist bei der Darstellung des Salzes zu vermeiden, weil sich sonst Schwefelblei bildet. Das Salz ist nach der Formel $2K_2S_2O_3, PbS_2O_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt und wird vom Wasser theilweise zersetzt, indem sich das Bleisalz in glänzenden Krystallflittern ausscheidet. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium löst es leicht auf, und in dieser Lösung zeigt Schwefelsäure das Vorhandensein von Blei erst nach einiger Zeit an, wobei natürlich gleichzeitig Schwefel niederfällt, wegen Zersetzung der unterschwefligen Säure. Schwefelsäuresalze fällen die Lösung nicht.

Unterchwefligsaures Blei-Natrium ist wie das Kaliumdoppelsalz zu erhalten, jedoch schwieriger rein darzustellen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2Na_2S_2O_3, PbS_2O_3$. Das Salz ist also wasserfrei (Rammelsberg, Lenz[3]).

Unterschwefligsaures Blei-Ammonium. — Wie die vorigen Salze darzustellen, aber da es leichter löslich ist, scheidet es sich erst beim Verdunsten der Lösung in tafelförmigen Krystallen aus, welche rhombische Säulen sind. Die Krystalle entsprechen der Formel $2(NH_4)_2S_2O_3, PbS_2O_3 + 3H_2O$; sie lösen sich im Wasser unverändert, aber nach einiger Zeit trübt sich die Lösung durch Auscheidung von unterschwefligsaurem Blei. Beim Erhitzen bildet sich gleichzeitig Schwefelblei (Rammelsberg).

---

[1]) Pogg. Ann. 7, 72 u. 171. — [2]) Pogg. Ann. 56, 308. — [3]) Vergl. Lenz, Ann. Chem. Pharm. 40, 98.

Unterschwefligsaures Blei-Calcium. — Aus der Lösung des Bleisalzes in einer Auflösung des Calciumsalzes schlägt Weingeist das Doppelsalz krystallinisch-körnig nieder; es ist nach der Formel $2\,CaS_2O_3, PbS_2O_3 + 4\,H_2O$ zusammengesetzt (Rammelsberg).

Das Baryum-Doppelsalz ist schwerlöslich und lässt sich durch wechselseitige Zersetzung der Auflösungen der Alkali-Doppelsalze und des essigsauren Baryts darstellen; das Strontium-Doppelsalz kann nicht krystallisirt aus der Lösung erhalten werden; Weingeist fällt aus der Lösung eine syrupartige Masse (Rammelsberg).

Trithionsaures Blei und tetrathionsaures Blei sind in Wasser löslich, denn nach Langlois erzeugt eine schwefelsäurefreie Auflösung von trithionsaurem Kalium in Bleisalzlösungen keinen Niederschlag, und unterschwefligsaures Blei mit Jod, bei Gegenwart von Wasser behandelt, gibt eine Lösung von tetrathionsaurem Blei (1. Abth., S. 761). Kessler[1]) erhielt das Salz $PbS_4O_6 + 2\,H_2O$ durch Zusatz von Weingeist zu einer Lösung von essigsaurem Blei, die mit einer concentrirten Lösung von Tetrathionsäure versetzt war. Auch durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu einem in Wasser suspendirten Gemische von unterschwefligsaurem Blei und Bleisuperoxyd entsteht tetrathionsaures Blei (Chancel und Diacon[2]):



$$2\,PbS_2O_3 + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O.$$

Pentathionsaures Blei. — Die Lösung von pentathionsaurem Baryum gibt mit essigsaurem Blei nur einen geringen Niederschlag; auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht aber ein starker Niederschlag, welcher ausgewaschen und getrocknet ein kreideartiges Pulver darstellt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $PbS_5O_6 + 4\,H_2O$. Die Lösung der Verbindung in Salpetersäure wird indess durch salpetersaures Quecksilberoxydul nicht mehr gelb, sondern schwarz gefällt, weshalb Wackenroder bemerkt, dass die Verbindung möglicher Weise $PbO, PbS_2O_3 + 2\,H_2O$, also ein Unterschwefligsäuresalz sein könne.

Selenigsaures Blei, $PbSeO_3$. — Ein weisses in Wasser wenig lösliches Salz, aus welchem Schwefelsäure, bei Digestion, die selenige Säure frei macht. Es schmilzt beim Erhitzen und geht in Rothgluth unter Verlust von Selendioxyd in ein basiches Salz über.

Selensaures Blei, $PbSeO_4$. — Ist wie das Schwefelsäuresalz ein weisses, unlösliches Pulver. Nach Schafarik ist das Pulver krystallinisch und hat ein specifisches Gewicht von 6·37 bei 22°. Es schmilzt bei gelinder Hitze unter Abgabe von Sauerstoff. Auch ein basisches Salz ist analog dem entsprechenden schwefelsauren Salze von Barfoed erhalten.

Salpetersaures Blei, $Pb(NO_3)_2$. — Moleculargewicht = 331. — In 100: $PbO = 67{\cdot}4$, $N_2O_5 = 32{\cdot}6$.

Man bereitet das Salz durch Auflösen von Bleioxyd (Glätte) oder Bleiweiss in siedender, sehr verdünnter Salpetersäure. Es krystallisirt beim Erkalten oder Eindampfen der Lösung in Octaëdern mit secundären Würfelflächen. War die Lösung sauer, so sind die Krystalle durchsichtig, sonst weiss undurchsichtig. Sie enthalten kein Wasser. Das specifische

[1]) Pogg. Ann. 74, 249. — [2]) Compt. rend. 56, 710.

Gewicht ist 4·4 nach Karsten, 4·472 nach Joule und Playfair bei 3·9°, 4·509 nach Schröder. Von Wasser bedarf das Salz bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Thle., um gelöst zu werden; nach Kremers[1]) löst sich 1 Thl. bei

0°	in 2·58 Thln.	65°	in 0·99 Thln.
10	„ 2·07 „	85	„ 0·83 „
25	„ 1·65 „	100	„ 0·72 „
45	„ 1·25 „		

Wasser. In salpetersäurehaltigem Wasser ist es weit weniger löslich, und starke Salpetersäure löst es gar nicht, weshalb solche Säure auch nicht auf metallisches Blei wirkt. In Weingeist ist es etwas löslich. Nach Gerardin[2]) lösen 100 Thle. desselben vom specifischen Gewichte 0·9282 bei

4° . . .	4·96 Thle.	40° . . .	12·8 Thle.
8 . . .	5·82 „	50 . . .	11·49 „
22 . . .	8·77 „		

Bei anfangender Rothglühhitze wird das Salz zersetzt; es schmilzt und gibt Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche letztere auf diese Weise gewonnen wird, und hinterlässt gelbes Bleioxyd.

Es sind mehrere basische Salpetersäuresalze des Bleioxyds bekannt. Wenn man eine Auflösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd, Bleiweiss oder mit Zinkoxyd kocht, und die Lösung kochend filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten halbsaures Salz in feinen Schuppen oder Körnern aus. Nach Berzelius[3]) ist es wasserfrei, $2\,PbO, N_2O_5$, nach Pelouze[4]) und Persoz[5]) enthält es 1 Mol. Wasser, $2\,PbO, N_2O_5 + H_2O$. Man kann dem Salze dann die einfachere Formel $Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_3}{OH}$ oder auch

$$\begin{matrix} O \\ NOO \\ OH \end{matrix}\!\!>\!Pb$$

geben. In kleinen, glänzenden Octaëdern entseht es nach Ditte, wenn man den durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak aus Bleinitrat erhaltenen Niederschlag mehrere Monate in reinem Wasser vertheilt stehen lässt. Es hat das specifische Gewicht 5·93 (Ditte[6]). — Schlägt man eine Auflösung des neutralen Salzes in geringem Uebermaasse mit Ammoniak nieder, so resultirt drittelsaures Salz als weisses Pulver. Es hat nach Berzelius die Zusammensetzung $6\,PbO, 2\,N_2O_5 + 3\,H_2O$. Nach Vogel[7]) erhält man ein solches krystallinisch und nach der Formel $6\,PbO, 2\,N_2O_5 + 3\,H_2O$ zusammengesetzt, wenn man nicht zu concentrirte Lösungen von basisch essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Kalium mischt. Aus concentrirten Lösungen fällt es als zähe Masse nieder. Löwe[8]) fand den Wassergehalt des Salzes wechselnd zu 1 oder 2 Mol. Fällt man die Auflösung des neutralen Salzes mit überschüssigem Ammoniak und digerirt man den Niederschlag mit Ammoniakflüssigkeit oder fällt man mit nicht zu concentrirter Kalilauge (Ditte), so entsteht sechstelsaures

---

[1]) Pogg. Ann. **92**, 497. — [2]) Ann. chim. phys. [4] **5**, 129. — [3]) Gilb. Ann. **46**, 142 und Pogg. Ann. **19**, 312. — [4]) J. pr. Chem. **25**, 486. — [5]) Ann. chim. phys. [3] **58**, 191. — [6]) Compt. rend. **94**, 1180. — [7]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 96; auch Pharm. Centralbl. 1855, 358. — [8]) J. pr. Chem. **98**, 387; Zeitschr. anal. Chem. **4**, 358.

Salz als weisses Pulver. Es enthält 1 Mol. Wasser, ist also $6PbO, N_2O_5 + H_2O$ zusammengesetzt. Die Constitution dieser Salze ist 2. Abth., S. 209 besprochen worden. — Sämmtliche basische Salze werden beim Erhitzen wie das neutrale Salz zersetzt, nur schmelzen sie nicht; die wasserhaltigen geben natürlich zuvor das Wasser ab.

Untersalpetersaures Blei, siehe salpetrigsaures Blei.

Salpetrigsaures Blei. — Die älteren Untersuchungen von Proust, Chevreul und Berzelius über das salpetrigsaure Blei sind zuerst von Peligot[1]) berichtigt und ergänzt worden. Später hat auch Bromeis[2]) und zuletzt N. v. Lorenz über den Gegenstand gearbeitet.

Wenn man eine Auflösung von neutralem salpetersaurem Blei in 15 bis 20 Thln. Wasser bei 60 bis 70° C. mit 63 Thln. sehr fein gepulverten Bleis digerirt, so entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein goldgelbes Salz in kleinen Schuppen anschiesst. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht, nach Peligot, der Formel $2PbO, N_2O_4 + H_2O$, nach welcher es basisches (halbsaures) untersalpetersaures Blei sein würde. Die Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$Pb(NO_3)_2 + Pb + H_2O = 2PbO, N_2O_4 + H_2O,$$

und in der That entwickelt sich bei der Darstellung desselben kein Stickoxydgas, wenn man die Temperatur nicht höher steigert als angegeben, während im entgegengesetzten Falle allerdings dies Gas frei wird, in Folge der weiteren Einwirkung des Bleis auf die Salzlösung.

Da die Existenz von Untersalpetersäuresalzen mindestens zweifelhaft ist, so kann man das Salz als ein Doppelsalz von basisch (halb) salpetrigsaurem und basisch salpetersaurem Blei betrachten, entsprechend der Formel $2PbO, N_2O_3 + 2PbO, N_2O_5 + 2H_2O$, und wirklich gibt das Salz bei der Zerlegung durch Baryt oder durch kohlensaure Alkalien Salpetrigsäuresalz und Salpetersäuresalz. Das Salz wurde zuerst von Proust dargestellt und als ein Bleioxydulsalz betrachtet, später von Berzelius für halb salpetrigsaures Blei gehalten.

Das Salz reagirt alkalisch, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Beim Erhitzen gibt es Wasser und rothe, salpetrige Dämpfe, ohne zu schmelzen, wenn man die Temperatur allmälig steigert. Starke Säuren entwickeln daraus ebenfalls salpetrige Dämpfe. In Essigsäure eingetragen, löst es sich ohne Gasentwickelung zu einer gelben Lösung auf, und bringt man in diese Bleisuperoxyd, so entfärbt sie sich, indem die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt wird. Dies gibt ein einfaches Mittel ab, die Menge dieser Säure zu bestimmen. Man schüttelt eine gewogene Menge des reinen Superoxyds in die Lösung und wiegt das Ungelöste wieder. 100 Thle. des Salzes lösten 42·5 bis 45·2 Thle. Bleisuperoxyd; die Rechnung, nach obiger Formel, fordert 43 Thle. — Das gelbe Salz, welches Fritzsche[3]) erhielt, durch Einleiten der beim Erhitzen von Stärkemehl mit Salpetersäure entweichenden Dämpfe in Wasser, worin Bleioxyd suspendirt war, ist, nach Gerhardt, dasselbe Salz.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 39, 338. — [2]) Ebend. 72, 38. — [3]) J. pr. Chem. 19, 179.

Wird die verdünnte Lösung von 1 Mol. salpetersaurem Blei mit $1^1/_2$ Mol. feinzertheiltem metallischem Blei oder die Lösung des vorigen Salzes mit Blei gekocht, so entsteht, unter Entwickelung von Stickoxydgas, eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten schwere, harte, orangerothe Krystalle ablagern, für welche, nach Peligot, am besten die Formel $7\,PbO, 2\,N_2O_4 + 3\,H_2O$ passt, die von Bromeis bestätigt ist und welche umgeändert werden kann in $4\,PbO, N_2O_3 + 3\,PbO, N_2O_5 + 3\,H_2O$. Das Salz ist in Wasser schwieriger löslich als das vorige, verhält sich übrigens wie dies. Die Lösung in Essigsäure nimmt auf 100 Thle. Salz 27 Thle. Bleisuperoxyd auf unter Entfärbung und Bildung von salpetersaurem Blei. Bromeis erhielt, als er das Salz darstellen wollte, einmal ein der Formel $3\,PbO, N_2O_5 + 4\,PbO, N_2O_4 + 3\,H_2O$ entsprechendes Salz $[3(4\,PbO, N_2O_3) + 2\,PbO, N_2O_5 + 6\,H_2O?]$.

Kocht man die sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Blei mit noch mehr metallischem Blei (über 2 Mol.; z. B. auf 1 Thl. Salz $1^1/_2$ Thle. Blei, 50 Thle. Wasser) sehr anhaltend, so entfärbt sich die, anfangs in Folge der Bildung der vorhergehenden Salze gelbe Flüssigkeit zuletzt vollständig, und beim langsamen Erkalten scheidet sich viertel salpetrigsaures Bleioxyd, $4\,PbO, N_2O_3 + H_2O$, in schwach rosenrothen, seidenglänzenden Nadeln aus, beim raschen Erkalten als weisses Pulver. Es reagirt stark alkalisch und bedarf über 30 Thle. kochenden Wassers, um gelöst zu werden, weit mehr als kaltes Wasser. Die Lösung in Essigsäure nimmt auf 100 Thle. Salz 49·5 Thle. Bleisuperoxyd auf. Mit Baryt zersetzt, liefert das Salz nur salpetrigsaures Baryum (Berzelius[1]), Chevreul[2]).

Berücksichtigt man, dass die im Vorstehenden besprochenen Salze sämmtlich gebildet werden durch Einwirkung von Blei auf eine Lösung von salpetersaurem Blei, und dass es von dem Verhältnisse der Materialien, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur abhängt, welches Salz schliesslich entsteht, so leuchtet es ein, dass sehr leicht Gemenge dieser Salze resultiren können und dass wohl auch noch andere, als die angegebenen Salze entstehen können. So erhielt Bromeis, als er die Lösung des erst angeführten Salzes einige Zeit lang mit Blei sieden liess, auf Krystallen des gelben Salzes goldgelbe Nadeln von halbsalpetrigsaures Blei, $2\,PbO, N_2O_3 + H_2O$, und durch einige Stunden anhaltendes Sieden der Lösung des orangefarbenen Salzes über Blei, concentrisch gruppirte, bald feuerrothe, bald grüne Krystalle von drittel salpetrigsaurem Blei, $3\,PbO, N_2O_3$. Bromeis meint, dass letzteres Salz dasselbe sei, welches Peligot für ein Gemenge von gelbem und orangefarbenem gehalten, weil sich das erstere durch heisses Wasser habe ausziehen lassen. Durch mehrere Tage lang anhaltendes Kochen der Lösung von salpetersaurem Blei mit einem grossen Ueberschusse an Blei erhielt Bromeis neben dem grünen Salze hellziegelrothe Krystalle, für welche er die Formel $4\,PbO, N_2O_4 + 3\,PbO, N_2O_5 + 3\,H_2O$ gibt $[2\,PbO, N_2O_3 + 3(4\,PbO, N_2O_5) + 6\,H_2O?]$. Der bedeutende Gehalt an Salpetersäuresalz in dem Salze steht mit der Art und Weise seiner Bildung nicht im Einklange.

Leitet man durch die heisse Lösung des viertel salpetrigsauren Bleis Kohlensäuregas, so werden, nach Peligot, $^3/_4$ der Base als Kohlensäure-

[1]) Gilbert, Ann. 40, 194, 46, 156. — [2]) Ebend. 46, 176.

salz gefällt, und die entstandene gelbe Lösung gibt beim Verdampfen im Vacuum leicht lösliche Krystalle von neutralem salpetrigsaurem Blei, $Pb(NO_2)_2 + H_2O$, welche, nach Nickles[1]), isomorph sind mit salpetersaurem Blei. Nach Gomes[2]) ist dies Salz ein Doppelsalz von neutralem salpetrigsaurem und salpetersaurem Blei, entsprechend der Formel $3Pb(NO_2)_2 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$. Ein salpetrigsaures Kobalt-Blei-Kalium hat Stromeyer erhalten[3]).

Nach den neuesten Untersuchungen von N. v. Lorenz[4]) entstehen durch die Einwirkung von Blei auf salpetersaures Blei je nach den Versuchsbedingungen nicht weniger als 14 verschiedene Salze. Erwärmt man eine Lösung von 1 Mol. Bleinitrat in 20 Thln. Wasser mit 1 Atom Blei auf 60 bis 70° 40 Minuten lang, so scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung das basische Salz $Pb^{NO_3}_{OH}$ in farblosen Blättchen ab. Dauert die Digestion etwa $1^1/_2$ Stunden, so scheiden sich beim Erkalten gelblichweisse Nadeln derselben Zusammensetzung aus. Bei $2^1/_2$stündiger Digestion erhält man das Salz $2Pb^{NO_3}_{OH} + Pb^{NO_2}_{OH} + {}^1/_3 H_2O$ in hellgelben, schief rhombischen Tafeln, endlich nach sechsstündiger Digestion, nach welcher alles Blei gelöst ist, das Salz $Pb^{NO_3}_{OH} + Pb^{NO_2}_{OH} + {}^2/_3 H_2O$ in citronengelben, sechsseitigen Tafeln. Wird dagegen mehr als 1 Atom Blei auf 1 Mol. Bleinitrat angewandt, so entsteht das Salz $6Pb^{NO_3}_{OH} + 7Pb^{NO_2}_{OH} + 4H_2O$. Wendet man auf jedes Molecül Bleinitrat 1 bis $1^1/_4$ Atome Blei an, so erhält man je nach der Menge des Bleis die vier verschiedenen Salze $3Pb^{NO_3}_{OH} + 5Pb^{NO_2}_{OH} + H_2O$ oder $Pb^{NO_3}_{OH} + 2Pb^{NO_2}_{OH} + {}^1/_3 H_2O$ oder $Pb^{NO_3}_{OH} + 3Pb^{NO_2}_{OH} + {}^1/_3 H_2O$ oder $Pb^{NO_3}_{OH} + 4Pb^{NO_2}_{OH}$, von denen die beiden mittleren möglicher Weise Gemenge sind; bei Anwendung von $1^1/_2$ Atomen Blei erhält man das Salz $Pb^{NO_3}_{OH} + 5Pb^{NO_2}_{OH}$, von $1^3/_4$ Atomen Blei das Salz $4Pb^{NO_3}_{OH} + 6Pb^{NO_2}_{OH} + 5PbO + Pb(OH)_2$, von 2 Atomen Blei das Salz $Pb^{NO_3}_{OH} + 2Pb^{NO_2}_{OH} + 2PbO + {}^1/_2 H_2O$, und bei grösserer Verdünnung das Salz $Pb(NO_2)_2 + 2PbO$, endlich bei Anwendung von mehr als 2 Atomen Blei das Salz $Pb^{NO_2}_{OH} + PbO$.

Orthophosphorsaures Blei. — Die neueste Untersuchung über die Phosphorsäuresalze des Bleioxyds und die Verbindungen, welche dieselben mit anderen Salzen bilden, ist von W. Heintz[5]). Gibt man zu einer Auflösung von essigsaurem Blei eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium, so dass jenes Salz überschüssig bleibt, so entsteht ein weisser, nicht krystallinischer Niederschlag, und die darüber

[1]) J. pr. Chem. 45, 374. — [2]) Pharm. Centralbl. 1852, 201. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 96, 228. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 84, 1133. — [5]) Pogg. Ann. 73, 119.

befindliche Flüssigkeit reagirt stark sauer. Der Niederschlag ist nach dem Glühen, $Pb_3(PO_4)_2$, also neutrales Salz, enthält mithin 17·58 Proc. Phosphorsäure. Es wird von salpetersäurehaltigem Wasser ziemlich leicht, von essigsäurehaltigem sehr wenig [1]) aufgelöst. Auch Kalilauge löst es leicht. Vor dem Löthrohre schmilzt es; die Perle erhält beim Erstarren glänzende Facetten. In Wasser suspendirt, wird es durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und auch Schwefelsäure macht, bei Digestion, die Phosphorsäure daraus frei, indem schwefelsaures Blei entsteht, jedoch ist es für diese Zersetzung zweckmässiger, das Salz zuvor in Salpetersäure zu lösen.

Gibt man zu einer kochenden Lösung von salpetersaurem Blei reine Phosphorsäure, so entsteht ein glänzend weisser, krystallinischer Niederschlag, nach der Formel $PbHPO_4$ zusammengesetzt, also einfach saures Salz. Es schmilzt vor dem Löthrohre und zeigt beim Erstarren ebenfalls die Krystallisationserscheinung. Gegen Lösungsmittel verhält es sich im Allgemeinen wie das vorige Salz. Ammoniakflüssigkeit entzieht ihm bei Digestion Säure, und es entsteht das vorige Salz, $Pb_3(PO_4)_2$.

Mischt man verdünnte Lösungen von salpetersaurem Blei und phosphorsaurem Natrium, so hat der entstehende Niederschlag keine constante Zusammensetzung, indem er ein Gemenge der beiden vorhergehenden Salze in wechselnden Verhältnissen ist. Je grösser der Ueberschuss an phosphorsaurem Natrium, desto mehr ist von dem sogenannten basischen Salze in dem Niederschlage. Nach Gerhardt [2]) kann er dann ganz aus dem basischen Salze bestehen und enthält der auf umgekehrtem Wege entstehende Niederschlag salpetersaures Blei.

Wegen der Schwerlöslichkeit des phosphorsauren Bleis in Essigsäure kann man durch essigsaures Blei die Phosphorsäure vollständig selbst aus Flüssigkeiten fällen, welche freie Salpetersäure enthalten, wenn man nur das Bleisalz in hinreichender Menge oder essigsaures Natrium zusetzt, um Essigsäure für die Salpetersäure in die Flüssigkeit zu bringen. Namentlich lässt sich aus der Salpetersäurelösung der meistens in Wasser unlöslichen Phosphorsäuresalze, z. B. des Kalk-, Magnesia-, Mangan-Salzes u. s. w., die Phosphorsäure auf diese Weise vollständig scheiden, und aus dem geglühten Niederschlage sogar quantitativ bestimmen, da, nach Wackenroder [3]), auch der hier entstehende Niederschlag der Formel $Pb_3(PO_4)_2$ entspricht. Zur Controle kann man dann den Niederschlag in Salpetersäure lösen, die Lösung mit Schwefelsäure vermischen, zur Verjagung der Salpetersäure eindampfen, den Rückstand mit Wasser behandeln und aus der so erhaltenen Lösung die Phosphorsäure durch Chlormagnesium-Ammonium und Ammoniak fällen. Zur Scheidung der Phosphorsäure aus einer Lösung des phosphorsauren Eisenoxyds in Salpetersäure lässt sich das essigsaure Blei nicht anwenden, da auf Zusatz desselben ein Theil des phosphorsauren Eisenoxyds unzersetzt gefällt wird.

Verbindungen des phosphorsauren Bleis mit anderen Bleisalzen. Das phosphorsaure Blei hat grosse Neigung, mit anderen Bleisalzen, namentlich mit salpetersaurem Blei und Chlorblei, Verbin-

---

[1]) Nach A. Bertrand bedarf 1 Thl. Bleiphosphat 782·9 Thle. einer Essigsäure, die 38·94 Thle. reine Essigsäure enthält (Monit. scientif. [3] 10, 477. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 64, 224; 68, 286. — [3]) Siehe dessen Anleitung zur quantitativen Analyse.

dungen einzugehen. Löst man z. B. phosphorsaures Blei in Salpetersäure, und verdampft man die Lösung, so bilden sich glänzende Krystalle von $Pb(NO_3)_2 + 2PbHPO_4$, die durch Wasser zersetzt werden, und fällt man eine Lösung von salpetersaurem Blei, welche freie Salpetersäure enthält, mit phosphorsaurem Natrium, so enthält der Niederschlag neben phosphorsaurem Blei auch salpetersaures Blei (siehe oben). Nach Gerhardt hat er die Zusammensetzung $Pb(NO_3)_2, Pb_3(PO_4)_2 + 2H_2O$.

Giesst man eine kochende Lösung von Chlorblei in eine ebenfalls kochende Lösung von phosphorsaurem Natrium, so dass letzteres Salz überschüssig bleibt, und kocht man nachher noch einige Zeit, so ist der entstandene Niederschlag eine Verbindung von phosphorsaurem Blei und Chlorblei, der Formel $3Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2 + H_2O$ entsprechend (Heintz). Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, schmilzt vor dem Löthrohre zu einer Perle, welche beim Erstarren krystallisirt, indem sie einen Augenblick wieder erglüht. Diese Verbindung findet sich in der Natur hexagonal krystallisirt und führt die mineralogischen Namen Grünbleierz und Braunbleierz (Buntbleierz) oder Pyromorphit (specifisches Gewicht 6·5 bis 7·1). Früher hielt man diese Mineralien für reines Phosphorsäuresalz; Wöhler[1]) erkannte ihre wahre Zusammensetzung. Das Chlorblei ist darin nicht selten durch Fluorcalcium, das phosphorsaure Blei durch phosphorsaures Calcium vertreten, auch kann sich Arsensäure an der Stelle der Phosphorsäure finden. — Giesst man in eine kochende Lösung von Chlorblei eine ebenfalls kochende Lösung von phosphorsaurem Natrium, so dass jenes Salz überschüssig bleibt, so entsteht ein im Aeusseren dem vorigen Niederschlage ähnlicher, in der Zusammensetzung aber abweichender Niederschlag. Derselbe entspricht nämlich, nach dem Auskochen, der Formel $2Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$ (Heintz). Er wird beim Erhitzen, vor dem Schmelzen, gelb und gibt in höherer Temperatur Chlorblei aus, indem er sich in die vorige Verbindung umwandelt. Gerhardt[2]) gibt an, dass aus einer kochenden Lösung von Chlorblei, wenn sie unvollständig durch phosphorsaures Natrium gefällt werde, die Verbindung $PbHPO_4 + PbCl_2$ krystallinisch niederfalle.

Pyrophosphorsaures Blei. — Durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Blei mit pyrophosphorsaurem Natrium resultirt ein weisser, amorpher Niederschlag, $Pb_2P_2O_7 + H_2O$ (bei 100° C. getrocknet). Derselbe ist löslich in Salpetersäure, Kali und pyrophosphorsaurem Natrium, unlöslich in Ammoniak, Essigsäure und schwefliger Säure (Schwarzenberg[3]). Kocht man den Niederschlag mit einem Ueberschusse von pyrophosphorsaurem Natrium, so entsteht eine körnige, in Wasser unlösliche Verbindung, $PbNa_2(P_2O_7)_2$ (Gerhardt[4]).

Metaphosphorsaures Blei. — Durch Wechselzersetzung des glasigen (Graham'schen) metaphosphorsauren Natriums mit essigsaurem Blei resultirt ein Niederschlag von entsprechendem Bleisalze. — Die Lösung des krystallisirten trimetaphosphorsauren Natriums von Fleitmann[5]) und Henneberg gibt mit salpetersaurem Blei kleine Krystalle des entsprechenden Bleisalzes, nach der Formel $Pb(P_3O_9)_2 + 3H_2O$ zusammen-

[1]) Pogg. Ann. 4, 161. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 68, 286. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 65, 133. — [4]) A. a. O. — [5]) Pogg. Ann. 78, 253 und 343.

gesetzt. Sie zeigen häufig einen Rückhalt an Salpetersäure. — Beim Vermischen der Lösungen von Fleitmann's dimetaphosphorsaurem Natrium und salpetersaurem Blei scheidet sich allmälig dimetaphosphorsaures Blei aus, in deutlichen Krystallen, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind. Es ist nach der Formel PbP_2O_6 zusammengesetzt. Mit dem Ammoniumsalze wird es sogleich als Niederschlag erhalten. Uebergiesst man es mit einer Lösung des Ammoniumsalzes, so verwandelt es sich in flimmernde Kryställchen des Doppelsalzes $Pb(NH_4)_2(P_2O_6)_2$. — Wird Bleioxyd mit überschüssiger Metaphosphorsäure eingedampft und erhitzt, wie zur Dartsellung der Maddrell'schen Salze, so löst sich das anfangs entstehende Salz wieder auf, aber durch allmäliges Abkühlen der klaren, geschmolzenen Mischung erhält man grosse, durchsichtige, prismatische Säulen von tetrametaphosphorsaurem Blei, $Pb_2P_4O_{12}$ (Fleitmann[1]). Die ganze Masse bildet meistens ein verworrenes Krystallgefüge, zusammengekittet durch die glasige Masse der überschüssigen, bleihaltigen Metaphosphorsäure, welche nur schwierig durch Wasser entfernt werden kann. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht auflöslich in Säuren. Es schmilzt in starker Glühhitze, erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Es gibt durch Wechselzersetzung mit Alkalimetallsulfureten Salze, die nicht krystallisiren und welche den glasigen Salzen am ähnlichsten sind.

Phosphorigsaures Blei. — Beim Vermischen der Lösungen von phosphorigsaurem Ammonium und essigsaurem Blei scheidet sich das Salz, $PbHPO_3$, als weisses Pulver aus. Es löst sich wenig in phosphoriger Säure, leicht in kalter Salpetersäure, und wird durch heisse Salpetersäure zu Phosphorsäuresalz oxydirt. Beim Erhitzen gibt es Wasserstoff (nach H. Rose auch Phosphorwasserstoff) und Phosphor ab, mit Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes von pyrophosphorsaurem Blei und Phosphorblei (Rammelsberg). Digerirt man das Salz mit Ammoniak, so entsteht das basische Salz, $4PbO, P_2O_3 + 2H_2O$ (H. Rose[2]). — Sättigt man Phosphorchlorür fast vollständig mit Ammoniakflüssigkeit und vermischt man die entstandene Lösung mit einer heissen Lösung von Chlorblei, so entsteht ein Niederschlag, $PbCl_2 + 2PbO, P_2O_3$, aus welchem das Chlorblei nach Berzelius durch vieles Wasser entfernt werden kann, was H. Rose jedoch nicht bestätigt fand.

Unterphosphorigsaures Blei. — Nach Wurtz[3]) erhält man durch Digestion von frisch gefälltem kohlensaurem Blei mit verdünnter unterphosphoriger Säure und Abdampfen der filtrirten Lösung ein in Säulen oder Blättchen auftretendes Salz, der Formel $Pb(H_2PO_2)_2$ entsprechend. Es ist unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser. Beim Erhitzen gibt es entzündliches Phosphorwasserstoffgas und hinterlässt phosphorsaures Blei.

Arsenigsaures Blei. — Eine Lösung von arseniger Säure oder von saurem arsenigsaurem Kalium fällt aus der Lösung von essigsaurem Blei einen weissen, schweren Niederschlag von $Pb(AsO_2)_2$ (Filhol, Kühn). Die Lösung des basischen Kaliumsalzes gibt mit essigsaurem Blei den entsprechenden Niederschlag, $2PbO, As_2O_3$ (Filhol). Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen zu einem gelblichen Glase und wird als solches

[1]) A. a. O. S. 353. — [2]) Pogg. Ann. 9, 222. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 43, 327.

erhalten, wenn man über glühendes Bleioxyd den Dampf von arseniger Säure gehen lässt (Simon). Aus einer Lösung von basischem essigsaurem Blei erhielt Kühn durch eine siedende Lösung von arseniger Säure die Verbindung $3PbO, As_2O_3$ [1]).

Arsensaures Blei. — Das neutrale Salz, $Pb_3(AsO_4)_2$, kann durch wechselseitige Zersetzung mittelst der Lösungen von einfach sauren arsensauren Alkalien und der Lösung von essigsaurem Blei erhalten werden [2]). Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthält freie Essigsäure. Auch mittelst salpetersauren Bleis wird dies Salz erhalten, es muss dann aber das arsensaure Alkali im Ueberschusse vorhanden sein, ebenso entsteht es beim Digeriren des sauren Salzes mit Ammoniak. Es ist ein weisses, schmelzbares Pulver [3]). Das einfach saure Salz, $HPbAsO_4$, fällt nieder, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Blei eine Lösung von Arsensäure gibt, oder wenn man in dieselbe eine Lösung von einfach saurem arsensaurem Alkali tröpfelt, so dass das Bleisalz überschüssig bleibt. Beide Salze sind in starken Säuren löslich, aber nicht löslich in Essigsäure. Eine Verbindung von arsensaurem Blei mit Chlorblei, $3Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$ oder $Pb_4(PbCl)(AsO_4)_3$, bildet sich beim Hinzufügen von arsensaurem Blei zu schmelzendem Chlorblei und bildet Krystalle, die in verdünnter Salpetersäure leicht löslich sind (Lechartier [4]). Sie findet sich natürlich als Mimetesit und ist isomorph mit Pyromorphit. Das specifische Gewicht des Minerals ist 7·0 bis 7·25.

Antimonsaures Blei entsteht durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Blei mit antimonsaurem Kalium als weisser, käseähnlicher Niederschlag, der beim Erhitzen unter Wasserverlust gelb wird und unschmelzbar ist. Es bildet sich auch durch Erhitzen von Antimonblei mit Salpetersäure. Hermann [5]) fand antimonsaures Blei, $Pb_3(SbO_4)_2 + 4H_2O$, von schwefelgelber Farbe und dem specifischen Gewichte 4·60 bis 4·76 als Mineral in den Gruben von Nertschinsk, Heddle [6]) ein Salz, $3PbO, 2Sb_2O_5 + 10H_2O$, von weisser Farbe in den Gruben von Cornwall.

Es ist bekannt, das *Antimonium diaphoreticum ablutum* (unlösliches antimonsaures Kalium, 2. Abth., S. 576) mit Bleifluss geschmolzen eine gelbe Schmelzfarbe für Porcellan gibt, und dass man die durch Glühen von *Antimonium diaphoreticum ablutum* mit Mennige erhaltene gelbe Masse zur Darstellung einer gelben Schmelzfarbe auf Fayence anwendet. Wahrscheinlich ist hier antimonsaures Blei das Färbende, wenigstens hat Brunner [7]) gezeigt, dass das sogenannte Neapelgelb aus antimonsaurem Blei besteht. Zur Darstellung dieser Farbe, welche in der Oelmalerei Anwendung findet, macht man ein inniges Gemenge aus 1 Thl. Brechweinstein, 2 Thln. salpetersaurem Blei und 4 Thln. Kochsalz (sämmtlich möglichst rein) und calcinirt das Gemenge in einem hessischen Tiegel, in gelinder Hitze, zwei Stunden lang, so dass die Masse zuletzt in Fluss geräth. Nach dem Erkalten wird die Masse zerstossen und das Kochsalz

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **84**, 255. — [2]) Nach Salkowski entsteht so einfach saures Salz, $HPbAsO_4$ (J. pr. Chem. **104**, 129). — [3]) 1 Thl. des Salzes bedarf nach A. Bertrand 2703·05 Thle. Essigsäure von einem Gehalte von 38·94 Proc. reiner Säure (Monit. scientif. [3] **10**, 477). — [4]) Compt. rend. **65**, 174. — [5]) J. pr. Chem. **34**, 179. — [6]) Phil. Mag. [4] **12**, 126. — [7]) Pogg. Ann. **44**, 137; J. pr. Chem. **10**, 196.

ausgelaugt. Das zurückbleibende Neapelgelb hat je nach der Temperatur einen verschiedenen Farbenton, immer aber eine schön gelbe Farbe, wenn die Hitze nicht zu stark war. — Durch Zusammenschmelzen einer Legirung von gleichen Theilen Antimon und Blei mit dem dreifachen Gewichte Salpeter und dem sechsfachen Gewichte Kochsalz wird eine ähnliche, minder schöne Farbe erhalten.

Borsaures Blei. — Durch Vermischen der Lösungen von neutralem borsaurem Natrium und salpetersaurem Blei werden Niederschläge von basischem Bleisalze erhalten, das ist von Verbindungen des neutralen Salzes mit Hydroxyd, die beim Auswaschen noch Borsäure verlieren. Aus kalten Lösungen gleicher Aequivalente der beiden Salze resultirt der Niederschlag $4PbO, 3B_2O_3 + 5H_2O$ oder $3Pb(BO_2)_2, Pb(OH)_2 + 4H_2O$, der beim Auswaschen sich in $2PbO, B_2O_3 + 2H_2O$ oder $Pb(BO_2)_2, Pb(OH)_2 + H_2O$ verwandelt. Aus heisser Lösung fällt $2PbO, B_2O_3 + H_2O$ nieder, das ausgewaschen zu $8PbO, 3B_2O_3 + 8H_2O$ wird.

Kalte concentrirte Lösungen von salpetersaurem Blei und tetraborsaurem Natrium oder Borax geben den Niederschlag $9PbO, 10B_2O_3 + 9H_2O$, der durch Auswaschen zu $Pb(BO_2)_2 + H_2O$ wird, das ist zu neutralem borsaurem Blei. Kalte, sehr verdünnte Lösungen geben den Niederschlag $9PbO, 5B_2O_3 + 9H_2O$. Heisse, concentrirte Lösungen geben $6PbO, 5B_2O_3 + 6H_2O$, der sich beim Auswaschen mit heissem Wasser in $4PbO, 3B_2O_3 + 4H_2O$ verwandelt. Heisse, sehr verdünnte Lösungen geben $2PbO, B_2O_3 + 2H_2O$ (H. Rose[1]).

Das oben erwähnte neutrale borsaure Blei entsteht nach Herapath[2]) auch durch Fällen eines neutralen Bleisalzes mit Boraxlösung und 12 bis 14stündiges Digeriren mit starkem Ammoniak. Es bildet ein schweres, weisses Pulver, das sich in Wasser und Weingeist nicht, in verdünnter Salpetersäure und siedender Essigsäure leicht löst und vor dem Löthrohre zu einem farblosen Glase vom specifischen Gewichte 5·5984 schmilzt. Herapath beschreibt noch die sauren Salze $2PbO, 3B_2O_3 + 4H_2O$ und $PbO, 2B_2O_3 + 4H_2O$.

Borfluorblei (Bleiborfluorid), $PbFl_2, 2BFl_3$. — Ein lösliches Salz, das durch Auflösen von Bleioxyd in überschüssiger Borfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung zur Syrupconsistenz in langen prismatischen Krystallen erhalten werden kann. Es krystallisirt schwierig und wird sowohl durch Wasser als auch durch Weingeist theilweise zersetzt (Berzelius).

Kohlensaures Blei. — Moleculargewicht = 267. — Neutrales. Formel $PbCO_3$. — In 100: PbO = 83·52, CO_2 = 16·48.

Das neutrale kohlensaure Blei kommt in der Natur in stark glänzenden, das Licht stark brechenden Krystallen vor. Die Krystallform ist die des kohlensauren Baryums und des kohlensauren Calciums als Arragonit. Es führt den Namen Weissbleierz und wird an einigen Orten zum Ausbringen des Bleis benutzt. Das specifische Gewicht ist 6·465 bis 6·60.

Als weissen Niederschlag, der aus kleinen Krystallen besteht, erhält man das neutrale kohlensaure Blei, wenn man eine Auflösung von kohlen-

---

[1]) Pogg. Ann. **87**, 470 und 587. — [2]) Phil. Mag. [3] **34**, 375.

saurem Ammonium mit einer Auflösung von salpetersaurem Blei vermischt. Die Krystalle haben nach Karsten das specifische Gewicht 6·4277.

Die Fällungen, welche durch die neutralen kohlensauren Alkalien in den Lösungen der Bleisalze hervorgebracht werden, sind basische Salze, sind Verbindungen von kohlensaurem Blei mit Bleihydroxyd, verschieden in der Zusammensetzung nach Concentration und Temperatur der Lösungen. Werden Lösungen gleicher Molecüle salpetersauren Bleis und kohlensauren Natriums concentrirt und kalt mit einander vermischt, so entsteht die Verbindung $7PbO, 6CO_2 + 2H_2O$. Aus den verdünnten Lösungen resultirt die Verbindung $6PbO, 5CO_2 + H_2O$. Dieselbe wird auch aus concentrirten heissen Lösungen erhalten, während man aus verdünnten heissen Lösungen die Verbindung $4PbO, 3CO_2 + H_2O$ erhält. — Fällt man eine Lösung von salpetersaurem Blei mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natrium, so geht etwas Natron in den Niederschlag ein, derselbe ist aber im Wesentlichen $3PbO, 2CO_2 + H_2O$ (H. Rose[1]).

Bleiweiss *(Cerussa)*. — Das Bleiweiss, diese seit den ältesten Zeiten bekannte Substanz ist als weisse Malerfarbe ausgezeichnet wegen einer Eigenschaft, welche man den Körper oder das Deckvermögen einer Farbe nennt, nämlich wegen der Eigenschaft, beim Vermischen mit Oel oder Firniss eine Masse zu geben, welche, aufgestrichen, einen undurchsichtigen, gut deckenden Ueberzug bildet.

Das Bleiweiss ist eine Verbindung von kohlensaurem Blei mit Bleihydroxyd, also ein basisch kohlensaures Blei. Das Verhältniss der beiden Bestandtheile wechselt, und geringe Mengen von essigsaurem Blei, von metallischem Blei und schwefelsaurem Blei finden sich von der Bereitung her nicht selten darin. Ehe über die Zusammensetzung des Bleiweisses mehr gesagt wird, mag die Darstellung desselben betrachtet werden.

Man unterscheidet gewöhnlich zwei Methoden der Bleiweissfabrikation, nämlich die holländische Methode, die älteste Methode der Bleiweissfabrikation, und die französische Methode, man kann noch eine dritte, die englische Methode hinzufügen. Obgleich diese drei Methoden auf den ersten Blick sehr verschieden erscheinen, so werden sie doch bei näherer Betrachtung einander sehr ähnlich, indem allen dreien derselbe chemische Process zu Grunde liegt.

Leitet man in eine Auflösung von basisch essigsaurem Blei, welche man sich leicht durch kalte Digestion von Bleioxyd (Bleiglätte) mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Blei (Bleizucker) darstellt, einen Strom Kohlensäuregas, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher Bleiweiss ist. Bei dieser Fällung wird nicht allein dasjenige Bleioxyd durch die Kohlensäure niedergeschlagen, welches über ein Molecül mit einem Molecüle Essigsäure verbunden ist, sondern das Kohlensäuregas zerlegt auch noch weiter das neutrale essigsaure Blei, und diese Zerlegung ist, wie Bischoff[2]) gezeigt hat, um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist. Die mit einer hinreichenden Menge von Kohlensäuregas behandelte Lösung reagirt daher sauer, indem sie neben neutralem essigsaurem Blei freie Essigsäure enthält, welche in dieser Verdünnung nicht zersetzend auf

---

[1]) J. pr. Chem. 54, 24; auch Pogg. Ann. Phys. 84, 52; vergl. auch Phillips in Pharm. Centralbl. 1852, 156. — [2]) J. pr. Chem. 7, 172.

das Kohlensäuresalz wirkt. Durch Digestion mit Bleiglätte lässt sich diese saure Flüssigkeit wieder in eine Auflösung von basisch essigsaurem Blei verwandeln, aus welcher durch Kohlensäure wiederum Bleiweiss gefällt werden kann.

Das eben beschriebene Verhalten des basisch essigsauren Bleis gegen Kohlensäuregas und die eben beschriebene Bildung von basisch essigsaurem Blei aus neutralem Salze und Bleioxyd, sind, entweder allein oder mit dem Verhalten des metallischen Bleis gegen den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Essigsäure, die Basis aller drei Methoden der Bleiweissfabrikation.

Bei der französischen Methode der Bleiweissfabrikation, welche auch die Methode von Clichy genannt wird, weil sie zuerst in einer zu Clichy bei Paris angelegten Fabrik in Anwendung kam, wird im Allgemeinen genau so, wie angegeben, verfahren, wird nämlich eine Lösung von basisch essigsaurem Blei dargestellt und diese durch Kohlensäuregas zersetzt.

Die Lösung des basisch essigsauren Bleis bereitet man durch Digestion von Glätte — welche geglüht werden muss, um das kohlensaure Blei zu zerstören — mit Essig oder Bleizuckerlösung, oder durch Behandeln von metallischem Blei mit Essig bei Luftzutritt. Das Blei wird dazu geschmolzen, durch einen feinen Durchschlag in Wasser gegossen und so in die Form feiner Fäden gebracht, welche, in grossen Fässern wiederholt mit Essig übergossen, sich äusserst leicht oxydiren und lösen.

Die Fällung der Bleilösung durch Kohlensäure kann in Bottichen geschehen, worin eine Bleirohrspirale liegt, die auf der unteren Seite kleine Oeffnungen hat. Die Kohlensäure wird meistens durch Verbrennen von Kohle (Cokes) gewonnen. Man treibt mittelst eines Gebläses (Ventilators oder Pumpe) Luft durch einen aufrechtstehenden Cylinder (Ofen), welcher glühende Kohlen enthält, lässt das Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas, um es zu waschen und zu kühlen, dann durch Wasser gehen, dem etwas Soda zugesetzt ist, und hierauf in die Bleispiralen der Fällbottiche treten. Das Gasgemenge geht in kleinen Blasen durch die Bleilösung und fällt das Bleiweiss aus.

Nachdem die Fällung beendet ist, gibt man dem gefällten Bleiweisse Zeit sich abzusetzen, zieht die Flüssigkeit davon ab und wäscht es einige Male mit Wasser ab. Das Trocknen geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass man den Brei in kleine Tiegel oder Formen von Gyps füllt, welche die Feuchtigkeit einsaugen, so dass eine Bleiweissmasse von der Form eines kleinen Kegels oder Brotes zurückbleibt, welche dann vollständig ausgetrocknet wird.

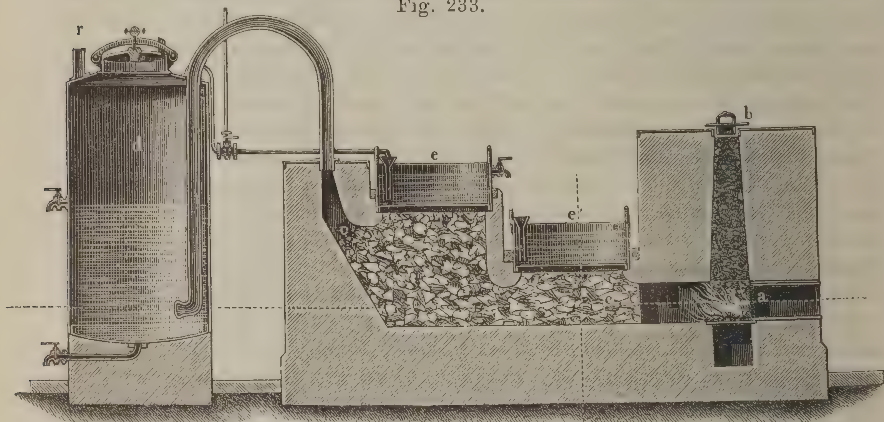
Die aus den Fällbottichen von dem Bleiweisse abgezogene Flüssigkeit, eine neutrale oder saure Lösung von essigsaurem Blei, wird, vermischt mit dem ersten Waschwasser, wieder in eine Lösung von basischem essigsaurem Blei verwandelt, indem man sie mit Glätte digerirt, oder indem man sie wiederholt über Bleifäden giesst. Von Zeit zu Zeit muss etwas Essig zugesetzt werden, da eine geringe Menge von essigsaurem Blei bei dem Bleiweisse bleibt und eine andere geringe Menge in den Abwaschwässern weggegossen wird.

Für die Erzeugung der Kohlensäure aus Cokes dürfte die Einrichtung recht geeignet sein, welche man in den Rübenzuckerfabriken zu

diesem Zwecke allgemein im Gebrauch findet, der sogenannte Kindler'sche Ofen, Fig. 233 zeigt denselben.

Die zum Verbrennen der Cokes erforderliche Luft wird hier mittelst einer Pumpe (Luftpumpe), welche mit dem Waschgefässe durch das Rohr *r* in Verbindung steht, durch die glühenden Cokes hindurchgesogen und von der Pumpe in die Fällbottiche getrieben. Die Cokes befinden sich in einem kleinen, oben mit einem Deckel *b* verschlossenen Schachtofen. Der Boden des Ofens wird von einem Rost gebildet, der über einem Aschenfalle liegt; gleichzeitig sind in dem horizontalen Canale, welcher den Ofen durchschneidet, zwei senkrechte Roste vorhanden, zwischen denen die Verbrennung durch die bei *a* eintretende Luft stattfindet. Die Verbrennungsgase gehen, ehe sie in das Waschgefäss gelangen, durch einen mit Kalksteinen gefüllten Raum *cc*, um hier gereinigt und abgekühlt zu werden. Zu letzterem Zwecke liegen über dem Kalksteinraume Pfannen, durch welche kaltes Wasser unausgesetzt hindurchfliesst. In dem Maasse, als die Cokes unten im Ofen verbrennen und im Schachte nachsinken, wird

Fig. 233.



oben Coke nachgefüllt. Sehr zweckmässig ist es, nach dem Vorschlage von Ozouf die durch Verbrennung der Cokes erhaltene Kohlensäure zuerst an Soda zu binden und das entstehende Bicarbonat bei 100^0 zu zersetzen (vergl. 2. Abth., S. 792).

Wo Kohlensäuregas der Erde entströmt, z. B aus Säuerlingen, kann dies oft mit Vortheil zur Bleiweissfabrikation benutzt werden, indem man es in angegebener oder anderer Weise (z. B. durch Archimedische Schnecken) in Bleilösung bringt. In Linz am Rhein treibt man die Kohlensäure, welche sich in unterirdischen Höhlen in der Nähe des Laacher Sees ansammelt, in einen Thurm, in welchem die Bleilösung fortwährend als Regen niederfällt [1]).

Auf die Beschaffenheit des nach dem französischen Verfahren dargestellten Bleiweisses haben nicht allein Concentration und Temperatur

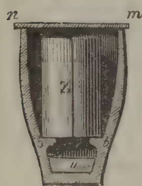
[1]) Handwörterbuch der Chemie (von Liebig und Wöhler), Art. Bleiweiss. Nähere Beschreibung des Apparats siehe Bannow, Dingl. pol. J. **194**, 146; Wright und Jones, das. **195**, 271.

der Bleilösung grossen Einfluss, sondern auch die Dauer des Einleitens der Kohlensäure (siehe unten).

Die Erfahrung hat gezeigt, dass es bei der Fabrikation des Bleiweisses nach dem französischen Verfahren nicht durchaus nothwendig ist, eine vollkommene Auflösung von basisch essigsaurem Blei darzustellen. Das englische Verfahren der Bleiweissbereitung, welches zuerst von Benson ausgeführt worden ist, ist ein in dieser Weise modificirtes französisches Verfahren. Es wird präparirte Bleiglätte, unter Zusatz von ungefähr einem Procent Bleizucker, mit Wasser zu einer feuchten Masse angerührt, und dann über diese Masse, in einem Apparate, welcher mit einer Vorrichtung zum unausgesetzten Umrühren versehen ist, Kohlensäuregas geleitet, wodurch sich die Glätte äusserst schnell in ein sehr gutes Bleiweiss umändert. Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch hier alles Bleioxyd nach und nach von dem Bleizucker in basisches Essigsäuresalz verwandelt und dies, so wie es sich gebildet hat, dann durch Kohlensäure wieder zerlegt wird. Anstatt des Bleizuckers können mit gleichem Erfolge andere Bleisalze, welche basische Salze zu geben vermögen, angewandt werden, z. B. Chlorblei [1]).

Bei der holländischen, der ältesten Methode der Bleiweissbereitung stellt man, wie es Fig. 234 zeigt, spiralförmig gewundene, gegossene, dünne Bleiplatten *z* in irdene glasirte Töpfe auf etwa 4 Zoll über dem Boden angebrachte Vorsprünge *bb* oder Kreuzhölzer, giesst in die Töpfe schwachen Essig, welcher noch gährungsfähige oder verwesungsfähige Stoffe enthält, z. B. Bieressig oder ein Gemisch von Essig mit Bierhefe, in solcher Menge, dass der Boden 2 bis 3 Zoll hoch damit bedeckt ist (*u*), dass also die Bleiplatten davon nicht benetzt werden, bedeckt die Töpfe mit runden Bleiplatten (*nm*) und bringt sie in ein Bett von Pferdemist, in sogenannte Loogen. Man breitet nämlich auf den Boden eines von Brettern gemachten Verschlages zuerst eine Schicht Mist aus, stellt auf diese reihenweise die Töpfe, füllt die Zwischenräume alsdann mit Mist aus, gibt eine Decke von Stroh und Mist, stellt auf diese wieder Töpfe, und fährt so fort, bis vier oder sechs Schichten von Töpfen in den Verschlag gebettet sind, worauf derselbe mit Brettern bedeckt wird. In Folge der Zersetzung (Verwesung, Gährung) des Mistes erhebt sich die Temperatur in dem Verschlage sehr bald; die Bleiplatten werden durch die gleichzeitige Einwirkung der verdampfenden Essigsäure, des Sauerstoffs der Luft, deren Zutritt sich durch Canäle, welche in dem Mistbette angebracht sind, nach Belieben reguliren lässt, und der Kohlensäure, welche sich in grosser Menge aus den gährungsfähigen Stoffen des Bieressigs und aus dem sich zersetzenden Miste entwickelt, in einigen Wochen bis zu grösserer oder geringerer Tiefe in Bleiweiss umgewandelt. Die Beschaffenheit des Mistes, die Dichtigkeit desselben und der Luftzutritt sind es, welche den gehörigen Verlauf des Processes bedingen, weil von ihnen der Verlauf der Gährung und Verwesung, und damit die Temperatur abhängig ist. Die Temperatur steigt anfangs leicht ungebührlich hoch, man vermindert sie durch Oeffnen der Luftcanäle, erhöht sie durch Schliessen

Fig. 234.



---

[1]) Dingl. pol. J. **68**, 131; **72**, 320; **74**, 223; **79**, 221.

derselben. Anstatt des Mistes wendet man jetzt auch Lohe an oder ein Gemenge von Lohe und Mist. Nach etwa sechs Wochen öffnet man die Loogen; ein Theil des Mistes wird verkauft, der Rest, mit frischem Miste gemengt, wieder verwendet.

Das von den Spiralen beim Aufrollen in Gestalt schieferiger Platten abfallende Bleiweiss und die etwa vollständig in Bleiweiss verwandelten Deckplatten werden unter dem Namen Schieferweiss, ohne weitere Verarbeitung, in den Handel gebracht; das durch Abklopfen mit hölzernen Hämmern von den Bleiplatten erhaltene Bleiweiss wird gesiebt, mit Wasser gemahlen, geschlämmt und dann getrocknet. Das Abklopfen ist wegen des unvermeidlichen Stäubens die gefährlichste Arbeit, man hat es daher durch mechanische Arbeit zu ersetzen versucht[1]). Von 160 Pfund Blei erhält man bei gutem Gange der Fabrikation 120 Pfund Bleiweiss und 20 Proc. rückständiges Blei. Eine Looge von etwa 12 bis 15 Fuss Länge und Breite fasst 1660 Töpfe mit etwa 60 Centner Blei; der Essig nebst Zusätzen wiegt etwa 20 Centner. Die Bleiplatten werden meistens auf die Weise dargestellt, dass man das geschmolzene Blei aus dem etwa 15 Pfund fassenden Löffel auf schief liegende gusseiserne Platten wirft, wo es sich verbreitet und zu etwa ½ Linie dicken, unregelmässigen Platten erstarrt, aus denen man 3 Fuss lange und fast ½ Fuss breite Streifen schneidet. Man giesst die Platten bisweilen auch in flachen Blechformen; gewalzte Platten sind nicht anwendbar, weil sie wegen grösserer Dichtigkeit zu langsam angegriffen werden (Handwörterbuch der Chemie).

Ueber die Art und Weise der Entstehung des Bleiweisses bei der holländischen Fabrikationsmethode hat man lange Zeit eine unrichtige Ansicht gehabt. Man glaubte nämlich, dass sowohl der Sauerstoff als auch die Kohlensäure, welche zur Umwandlung des Bleis in Bleiweiss erforderlich sind, von der Zersetzung des in die Töpfe gegebenen Essigs geliefert würden. Da nun aber 4500 bis 6500 Pfund Blei durch eine Quantität Essig, welche nicht mehr als 50 Pfund Essigsäure enthält, in Bleiweiss verwandelt werden können, so liegt es auf der Hand, dass das Blei durch die Zersetzung dieser geringen Menge von Essigsäure weder mit dem Sauerstoffe, noch mit der Kohlensäure versehen werden kann. Der Sauerstoff wird aus der Luft genommen, welche hinreichend Zutritt zu dem Inneren der Loogen und Töpfe hat; die Kohlensäure stammt, wie gesagt, von dem verwesenden Miste oder der verwesenden Lohe und von den sich zersetzenden fremdartigen Bestandtheilen des Essigs her. Die Essigsäure, welche in Dampfgestalt an die Bleiplatte tritt, veranlasst zuerst die Bildung von Bleioxyd, mit dem sie sich zu einem basischen Salze verbindet. Dies basische Salz wird sogleich durch die vorhandene Kohlensäure, auf oft erwähnte Weise, zerlegt; es entsteht Bleiweiss. Die dadurch frei gewordene Essigsäure oder das neutrale Essigsäuresalz veranlassen von Neuem die Bildung von Bleioxyd und basisch essigsaurem Blei, welches letztere sogleich wieder durch die Kohlensäure zersetzt wird. So geht der Process fort, bis alles Blei nach und nach in Bleiweiss umgewandelt ist. Die Essigsäure muss sich daher in dem Bleiweisse als neutrales Salz finden, was auch wirklich der Fall ist, denn das Wasser vom ersten Schlämmen kann auf Bleizucker oder auf chromsaures Blei

---

[1]) Dingl. pol. J. **127**, 186.

verarbeitet werden, und der geringe Rückhalt von Bleizucker ist Ursache, dass das Bleiweiss stark zusammenhängende Massen darstellt. Bei dem durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Blei mit Kohlensäure erhaltenen Bleiweisse gibt man dem Niederschlage diesen Zusammenhang nicht selten durch Zusatz von etwas Bleizucker oder durch Vermischen mit etwas Stärkegummi. Dass zu den Bleiplatten in die Töpfe auch wirklich Sauerstoff und Kohlensäure dringen können, geht deutlich daraus hervor, dass aus den Töpfen die Flüssigkeit verdampft, denn man findet dieselben nach beendetem Processe meistentheils leer von Flüssigkeit.

In Süddeutschland wird das eben beschriebene holländische Verfahren der Bleiweissbereitung mit einigen Modificationen befolgt. Man hängt nämlich die Bleiplatten in ausgepichte Kästen, welche Bieressig oder ein Gemisch von Essig, Hefe und ähnlichen Stoffen enthalten, bedeckt diese Kästen und heizt das Local, in welchem sie aufgestellt sind, anfangs nur sehr mässig, in den letzten Wochen aber auf 40° R. Nach ungefähr sechs Wochen ist der Process beendet. — In neuester Zeit baut man Kammern von etwa 16 Fuss Länge, Breite und Höhe mit gewölbter Decke, aus gebrannten Steinen, die man mit Cement vermauert. In diesen Kammern werden Holzgestelle aufgestellt, ähnlich wie in Trockenstuben, um sie ganz mit Bleiplatten vollhängen zu können. Sie bieten Raum für 250 Centner Blei. Unter den Kammern liegt ein Dampfkessel von Kupfer, aus dem man täglich etwa 2 Oxhoft (ungefähr 400 Liter) Wasser mit 72 Quart (82 Liter) Essig von $4^1/_2$ Proc. Gehalt an Essigsäurehydrat verdampft. Die Dämpfe treten unter einen niederen Tisch, der sie zwingt, sich nach allen Seiten in der Kammer zu verbreiten. Nachdem man 12 Stunden geheizt hat, ist das Blei warm, mit Tröpfchen bedeckt. Man zündet nun in einem kleinen Kanonenofen, der ebenfalls unter der Kammer steht, ein Holzkohlenfeuer oder Cokesfeuer an und leitet die aus 30 bis 35 Pfund Kohlen täglich sich bildende Kohlensäure durch ein langes eisernes Rohr, damit sie sich abkühle, ebenfalls in die Kammer. Ein Luftcanal am Boden der Kammer gestattet dem Stickstoff u. s. w. den Austritt. Nach 5 bis 6 Wochen pflegt das meiste Blei zerfressen und das Bleiweiss heruntergefallen zu sein. Bei gut geleitetem Processe bleiben nur 10 bis 15 Proc. Blei zurück [1]).

Das nach der holländischen Methode dargestellte Bleiweiss hat zuweilen eine bräunliche oder röthliche Färbung. Die bräunliche Farbe wird nach Baker [2]) von fein zertheiltem, metallischem Silber hervorgebracht, herrührend von einem Silbergehalte des angewandten Bleis, die rothe Farbe wird nicht durch fremde Metalle, auch nicht durch einen Schwefelgehalt bewirkt, entsteht dagegen bei einem mangelhaften Gange der Bleiweissbildung, insbesondere Mangel an Luftzutritt, und ist vielleicht auf einen Gehalt an Bleisuboxyd zurückzuführen (Bannow und Krämer [3]). Auch bei mangelhaftem Zutritt von Kohlensäure entsteht nach Lorscheid [4]) das rothe Bleiweiss.

So verschieden auch auf den ersten Anblick die holländische Methode der Fabrikation des Bleiweisses von der französischen und englischen Methode zu sein scheint, so ähnlich ist sie diesen bei näherer Betrachtung.

---

[1]) Handwörterbuch der Chemie (von Liebig und Wöhler). — [2]) Phil. Mag. [4] **37**, 344. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 545. — [4]) Das. 1873, 21.

Bei allen drei Methoden wird basisch essigsaures Blei gebildet und durch Kohlensäuregas zerlegt. Versuche von Pelouze haben gezeigt, dass Ameisensäure bei der Fabrikation des Bleiweisses nicht der Essigsäure substituirt werden kann, weil diese Säure mit Bleioxyd kein basisches Salz gibt. Dass bei der Bleiweissfabrikation nicht neutrales, sondern basisches kohlensaures Blei entsteht, hat, nach Barreswill [1]), darin seinen Grund, dass neutrales kohlensaures Blei durch basisch essigsaures Blei in basisch kohlensaures Blei verwandelt wird. So lange also noch basisch essigsaures Blei überschüssig vorhanden ist, kann neutrales kohlensaures Blei nicht bestehen.

Nach allen Erfahrungen besitzt das nach dem französischen Fabrikationsverfahren, also durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Blei mit Kohlensäuregas dargestellte Bleiweiss nicht das Deckvermögen in demselben Grade, wie das nach dem englischen und besonders das nach dem holländischen Verfahren bereitete. Man muss, um einen gleich undurchsichtigen (deckenden) Ueberzug zu erhalten, mit jenem einen Anstrich oder zwei Anstriche mehr machen. Die Ursache davon kann eine grössere Durchsichtigkeit des französischen Bleiweisses sein, abhängig von einer grobkörnigen Beschaffenheit, oder aber eine geringere Dichtigkeit, in Folge deren ein gewisses Volumen des französchen Bleiweisses mehr Oel absorbirt, als ein gleiches Volumen des holländischen Bleiweisses (Liebig). Ob diese verschiedene Beschaffenheit stets einer verschiedenen Zusammensetzung entspricht, oder ob sie nur die Folge der abweichenden Bereitungsart ist, darüber lässt sich, ungeachtet der neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand, mit Sicherheit noch nicht entscheiden.

Nach Untersuchungen von Mulder [2]) ist das in den Handel kommende Bleiweiss eine Verbindung von kohlensaurem Blei mit Bleihydroxyd in einem der folgenden drei Verhältnisse:

	Bleioxyd
$Pb(OH)_2 + 2 PbCO_3$ . . .	86·27 Proc.
$2 Pb(OH)_2 + 5 PbCO_3$ . . .	85·86 „
$Pb(OH)_2 + 3 PbCO_3$ . . .	85·45 „
$Pb(OH)_2 + 4 PbCO_3$ . . .	85·0 „

während das neutrale kohlensaure Blei aus 83·5 Bleioxyd und 16·5 Kohlensäure besteht. Es enthielten auf 1 Mol. Hydrat von 27 Sorten Bleiweiss aus holländischen Fabriken 2 Sorten 2 Mol. kohlensaures Blei, 10 Sorten $2^1/_2$ Mol., 7 Sorten 3 Mol. und 8 Sorten 4 Mol. [3]). Bemerkt muss noch werden, dass Mulder das Hydratwasser und die Kohlensäure beide direct bestimmte, durch Auffangen im Chlorcalciumrohre und Kaliapparate, dass in einigen Sorten von Bleiweiss bestimmbare Mengen von Essigsäure von ihm nachgewiesen wurden, und dass das holländische Bleiweiss beim Behandeln mit schwacher Essigsäure einen Rückstand von metallischem Blei, Schwefelblei, schwefelsaurem Blei und Chlorblei hinterliess. Dies letztere Bleiweiss war dasjenige, welches die grösste Menge Bleihydroxyd enthielt, welches also nach der zuerst aufgeführten Formel zusammengesetzt war, und Mulder ist geneigt, die grössere Neigung zum Gelbwerden, welche

---

[1]) Dingl. pol. J. 116, 249. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 33, 242; auch J. pr. Chem. 19, 70. — [3]) Liebig und Kopp, Jahresber. von 1858, 186.

ein mit diesem Bleiweisse bereiteter Anstrich zeigt und welche es unvortheilhaft vor dem französischen Bleiweisse auszeichnet, dem grösseren Gehalte an Hydrat zuzuschreiben.

Alle späteren Untersuchungen haben im Allgemeinen Mulder's Angaben bestätigt. Durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Blei mit Kohlensäuregas bis zur sauren Reaction wurde ein Niederschlag erhalten, welcher beim Glühen einen Rückstand von 85·5 Proc. Bleioxyd gab, was genau der Formel $4\,PbO, 3\,CO_2 + H_2O$ oder $Pb(OH)_2 + 3\,PbCO_3$ entspricht. Die beste Sorte eines nach der holländischen Methode bereiteten Bleiweisses gab einen Rückstand von 86·3 Proc. Bleioxyd, was mit der Formel $3\,PbO, 2\,CO_2 + H_2O$ oder $Pb(OH)_2 + 2\,PbCO_3$ genau übereinstimmt. Neutrales kohlensaures Blei konnte nur durch Fällen einer Auflösung von essigsaurem Blei mit kohlensaurem Ammonium erhalten werden (Otto). Das aus Lösungen von basisch essigsaurem Blei anfangs fallende Bleiweiss ist reicher an Hydrat, als das später fallende, weshalb man durch weniger vollständige Fällung die Deckkraft erhöhen kann.

Hochstetter[1]) nimmt nur die Verbindung $3\,PbO, 2\,CO_2 + H_2O$ für die constante Verbindung des Kohlensäuresalzes mit dem Hydrate, alle übrigen kohlensäurereicheren Niederschläge für Gemenge dieser Verbindung mit Kohlensäuresalz. Die Resultate seiner Analysen verschiedener Bleiweisssorten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zugleich mit den Resultaten einiger von Link[2]) ausgeführten Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Bleioxyd	83·77	85·93	86·40	86·25	84·42	86·72	86·5
Wasser	1·01	2·01	2·13	2·21	1·36	2·00	2·2
Kohlensäure . .	15·06	11·89	11·53	11·37	14·45	11·28	11·3
	99·84	99·83	100·06	99·83	100·23	100·00	100·0

1. Kremser Weiss. 2. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg. 3. Harzer Bleiweiss. 4. Kremser Weiss. 5. Bleiweiss nach dem holländischen Verfahren, von Hochstetter selbst bereitet. 6. Offenbacher Bleiweiss (Link). 7. Kremser Weiss aus Klagenfurth (Link).

Richardson untersuchte verschiedene, bei 150° C. getrocknete Bleiweisssorten mit folgenden Resultaten:

	1.	2.	3.			4.			5.
Bleioxyd . . .	86·00	83·49	85·66	85·98	86·46	86·02	86·45	85·02	83·5
Kohlensäure . .	13·70	15·83	13·70	13·03	13·24	13·71	12·99	14·95	16·5
	99·70	99·32	99·36	99·01	99·70	99·73	99·44	99·97	100·00

Das Bleiweiss Nr. 1 war nach dem französischen Verfahren bereitet, nämlich aus einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd durch Kohlensäure gefällt; Nr. 2 war sogenanntes Kremser Weiss; die Bleiweisse unter Nr. 3 waren in Berlin nach dem neueren englischen Verfahren; die unter Nr. 4 waren nach der holländischen Methode, aber von verschiedenen Fabrikanten dargestellt. 5. Neutrales Salz.

Auch von Phillips[3]) sind mit ähnlichen Resultaten verschiedene Bleiweisssorten untersucht worden.

Die Ansicht, welche man früher hatte, dass nämlich das nach dem

---

[1]) J. pr. Chem. 26, 338. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 46, 232. — [3]) Pharm. Centralbl. f. 1852, 156.

französischen Verfahren bereitete Bleiweiss neutrales kohlensaures Blei, hingegen das nach dem holländischen Verfahren dargestellte Bleiweiss basisch kohlensaures Blei sei, ist also als unrichtig erwiesen. Das holländische Bleiweiss ist reicher an Bleioxyd als das französische, oder letzteres kann wenigstens reicher an kohlensaurem Blei sein, wenn das Einleiten von Kohlensäuregas lange fortgesetzt wurde (siehe oben).

Viele Chemiker sind der Meinung, dass das nach dem französischen Verfahren durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Blei mit Kohlensäuregas erhaltene Bleiweiss krystallinisch, das nach dem holländischen und englischen Verfahren bereitete Bleiweiss aber amorph sei, und dass davon das geringere Deckvermögen jenes Bleiweisses abhänge. Das durch Fällen einer Auflösung von salpetersaurem Blei mit kohlensaurem Ammonium erhaltene neutrale kohlensaure Blei zeigte sich unter dem Mikroskope, wenn die Auflösung bei der Fällung verdünnt war, aus Krystallen, wenn dieselbe aber concentrirt war, aus kleinen Kügelchen bestehend. Der aus einer Auflösung von basisch essigsaurem Blei mit reinem Kohlensäuregas erhaltene Niederschlag bestand aus höchst kleinen Körnern, unter denen nur einige, ebenfalls höchst kleine Krystalle wahrgenommen werden konnten, und ebenso zeigten alle die verschiedenen Bleiweisssorten nur diese Körner, welche bald mehr, bald weniger hartnäckig an einander hafteten (Otto). Auch Hochstetter fand das französische (gefällte) und das holländische Bleiweiss, beide aus Kügelchen bestehend, die bei jenem etwas grösser und durchscheinender zu sein schienen als bei diesem [1]).

Es ist schon oben erwähnt worden, dass das von den Bleiplatten in Gestalt von Schiefern sich ablösende Bleiweiss unter dem Namen Schieferweiss in den Handel kommt. Das mit einem Bindemittel, nämlich mit Bleizucker oder Gummi, angerührte und in unglasirten irdenen Töpfchen zu niederen, abgestumpften, Kegeln geformte und dann in blaues Papier eingeschlagene Bleiweiss, wird Kremer Weiss genannt, und zeigt einen so bedeutenden Zusammenhang, dass es auf dem Bruche fast muschelig erscheint. Die übrigen Sorten Bleiweiss, welche entweder ebenfalls besondere Namen haben oder welche durch Nummern bezeichnet werden, stellt man durch Versetzen des reinen Bleiweisses mit verschiedenen anderen weissen Pulvern dar. Unter allen Versatzmitteln nimmt der höchst fein gemahlene Schwerspath, wegen seiner blendenden Weisse und seines bedeutenden specifischen Gewichtes, den ersten Platz ein. Louyet fand in drei verschiedenen Bleiweisssorten resp. 30, 66, 72 Proc. Schwerspath [2]). Bei uns werden meistens 5 Sorten gemacht, reines Bleiweiss und Bleiweiss mit $^1/_5$, $^2/_5$, $^3/_5$ und $^4/_5$ Schwerspath. Nach Stein [3]) lässt sich die Menge des beigemischten Schwerspathes sehr einfach aus dem Glühverluste des Bleiweisses ersehen. Nimmt man 24·5 g zum Glühen, so zeigt der Glühverlust, in Decigrammen, multiplicirt mit 3, den Gehalt an reinem Bleiweiss in Procenten an. Beträgt z. B. der Glühverlust 2·0 g, also 20 Decigrammen, so ist der Gehalt an reinem Bleiweiss 60 Proc., an Schwerspath also 40 Proc. ($^2/_5$). Schwefelsaures Blei wird nur ausnahmsweise da, wo es als Abfallproduct wohlfeil zu erhalten steht, als

---

[1]) Vergl. auch Stein, Dingl. pol. J. **137**, 134. — [2]) Vergl. auch Dingl. pol. J. **115**, 158. — [3]) Dingl. pol. J. **137**, 128.

Versatzmittel des Bleiweisses angewandt; **Gyps** und **Kreide** nur zu den allerschlechtesten Sorten, von deren Anwendung die Maler schon sehr abgekommen sind.

Die Reinheit des Bleiweisses gibt sich durch die leichte Reducirbarkeit vor dem Löthrohre auf der Kohle zu erkennen. Verbreitet sich bei der Reduction ein Geruch nach schwefliger Säure, so enthält es schwefelsaures Blei. Erfolgt nicht vollständige Reduction auf der Kohle, so kommen erdige Stoffe, wie Schwerspath, Gyps, Kreide darin vor. Schwerspath bleibt beim Behandeln des Bleiweisses mit Salpetersäure und Wasser zurück; schwefelsaures Blei und Gyps, welche ebenfalls von verdünnter Salpetersäure nicht aufgenommen werden, können aus dem Rückstande durch concentrirte Salpetersäure entfernt und in der entstandenen Lösung erkannt werden; das schwefelsaure Blei gibt sich in dem Rückstande auch vor dem Löthrohre zu erkennen, löst sich auch in Kalilauge. Wird aus der Auflösung des Bleiweisses in verdünnter Salpetersäure oder in Essigsäure durch Schwefelwasserstoff das Blei ausgefällt, so darf die abfiltrirte Flüssigkeit keinen Kalk enthalten, also nicht durch kohlensaure Alkalien und durch oxalsaures Kalium niedergeschlagen werden; entstände ein Niederschlag, so wäre das Bleiweiss mit Kreide versetzt. Sehr verdünnte Essigsäure löst aus einem mit Kreide versetzten Bleiweiss fast nur den Kalk auf, und verdünnte Kalilauge, welche reines Bleiweiss leicht löst, lässt das kohlensaure Calcium ungelöst. Digerirt man Bleiweiss mit Salzsäure, filtrirt die Lösung, dampft sie ein und übergiesst den Rückstand mit Weingeist, so darf dieser davon nichts lösen. War dem Bleiweisse kohlensaures Calcium beigemengt, so geht natürlich Chlorcalcium in Lösung.

Obgleich allerdings ein mit Bleiweiss bereiteter Anstrich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas, in Folge der Bildung von Schwefelblei, geschwärzt werden kann, so ist doch das Vergelben der weissen Oelfarbe in den meisten Fällen von dem Gelbwerden des Oeles abhängig. Die Einwirkung von Licht und Luft, besonders während des Trocknens des Anstriches, ist zur Erhaltung eines schönen Weiss unumgänglich nöthig. Dass das Oel, oder richtiger die Verbindung, welche das Oel mit dem Bleioxyd bildet, vorzüglich das Gelbwerden bedingt, ergibt sich leicht daraus, dass ein unter Zusatz von vielem Terpentinöl bereiteter Anstrich, sowie auch die mit einer Auflösung von Harzen (z. B. Dammarharz) in Terpentinöl oder mit einer Auflösung von Sandarach in Weingeist (16 Thle. Sandarach, 4 Thle. venet. Terpentin, 46 Thle. Weingeist von 90 bis 92 Proc. Tralles) bereiteten Anstriche sich blendend weiss erhalten, besonders wenn dieselben zuletzt einen Ueberzug von Lack, ohne Bleiweiss, bekommen (Lüdersdorf, Ueber Anstrichfarben [1]). Bei der Darstellung der weissen Oelfarbe wird das Bleiweiss auf einem Präparirsteine, im Grossen auf Mühlen, mit Wasser zu einem höchst zarten Brei zerrieben, und diesem dann, unter starkem Durcharbeiten, der Firniss zugesetzt. Indem sich hierbei der Firniss mit dem Bleiweiss verbindet, scheidet sich das Wasser aus und fliesst leicht von der fettigen Masse ab. In neuerer Zeit ist dem Bleiweiss ein bedeutender Concurrent im Zinkweiss erwachsen (siehe Zinkoxyd), sowie in dem Permanentweiss („*blanc fixe*“), dem gefällten schwefelsauren Baryum (s. dieses).

---

[1]) J. pr. Chem. 6, 137.

Cyanblei (Bleicyanid), $PbCy_2$. — Aus einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Blei scheiden wässerige Blausäure und Cyankalium die Verbindung als einen weissen Niederschlag ab, der unlöslich ist in überschüssigem Cyankalium und durch Säuren leicht zersetzt wird. Wird basisch essigsaures Blei mit Zusatz von Ammoniak durch Blausäure gefällt, so ist der gelbliche Niederschlag, nach Kugler, $PbO, PbCy_2 + H_2O$. In Wasser suspendirt und mit Chlorgas behandelt, gibt das Cyanblei freies Cyan und Chlorblei (Liebig[1]); bei Ausschluss der Luft geglüht, entwickelt es Stickgas und hinterlässt ein Gemenge von Blei und Kohle.

Ferrocyanblei, Pb_2FeCy_6. — Der gelblich weisse Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in der Lösung der Bleisalze hervorgebracht wird, ist diese Verbindung. Nach Berzelius hält sie kein Kaliumsalz zurück. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert sie Schwefelblei und eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure.

Ferricyanblei, $Pb_3(FeCy_6)_2$. — In Wasser lösliche Verbindung (Gmelin).

Bleizinkcyanür. — Die Verbindung $PbCy_2, 2\,ZnCy_2$ wird, nach Rammelsberg[2]), als weisser Niederschlag erhalten, wenn man eine Auflösung von Bleizucker mit einer Auflösung von Kalium-Zinkcyanür vermischt.

Rhodanblei (Bleirhodanid, Sulfocyanblei), $Pb(SCN)_2$. — Aus einer gemischten Auflösung von Bleizucker und Rhodankalium scheidet sich die Verbindung allmälig in glänzenden, gelben Krystallen ab. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, von siedendem wird sie zerlegt in eine saure Flüssigkeit und ein gelbes unlösliches Pulver (Liebig[3]). Beim Erhitzen gibt das Rhodanid Schwefelkohlenstoff und Schwefel aus und hinterlässt Schwefelblei (Liebig), auch Kohle und Mellan (Rammelsberg[4]). In Wasser suspendirt, wird es allmälig vollständig durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Beim Vermischen von Bleiessiglösung mit Rhodankaliumlösung entsteht das basische Rhodanid (Oxyrhodanid), $PbO, Pb(SCN)_2 + H_2O$ (Liebig).

Selenocyanblei, $Pb(SeCN)_2$. — Essigsaures Blei fällt aus einer Lösung von Selenocyankalium die Verbindung als citronengelben Niederschlag. Sie wird von kochendem Wasser unter geringer Zersetzung gelöst; aus der Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in schön gelben Nadeln ab (Crookes[5]).

Mellanblei resultirt durch Wechselzersetzung als weisser Niederschlag. Das darin enthaltene Wasser wird ungleich fest zurückgehalten (Gmelin[6]).

Kieselfluorblei (Bleikieselfluorid), $PbSiFl_6$. — Sehr leicht lösliches Salz, dessen Lösung nach Berzelius zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Nach Marignac[7]) verhalten sich indess so nur übersättigte

---

[1]) Pogg. Ann. 15, 571. — [2]) Ebend. 42, 114. — [3]) Ebend. 15, 546. — [4]) Ebend. 56, 94. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 78, 177. — [6]) Ebend. 15, 252. — [7]) Ann. min. [5] 15, 251.

Lösungen; bei richtiger Concentration krystallisirt das Salz in zwei Formen mit verschiedenem Wassergehalte. Das eine Salz, $PbSiFl_6 + 2H_2O$, krystallisirt monoklin und wird an der Luft feucht, das andere, $PbSiFl_6 + 4H_2O$, ist an der Luft beständig und krystallisirt ebenfalls monoklin.

Kieselsaures Blei. — Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht zu leichtflüssigen Silicaten, wie sich schon aus dem Durchlöchertwerden der hessischen Tiegel beim Schmelzen von Bleiglätte ergibt. In Verbindung mit kieselsaurem Alkali bildet das kieselsaure Blei verschiedene Glasarten und Flüsse, so das englische Krystallglas, das Flintglas, den Strass, die Flüsse für Porcellan- und Glas-Malerei und das Email.

Chromsaures Blei. — Das neutrale Salz, $PbCrO_4$ ($PbO = 68·9$, $CrO_3 = 31·1$), kommt in der Natur in prächtig rothen, monoklinen Krystallen (specifisches Gewicht 5·9 bis 6·1) vor, welche den Namen Rothbleierz führen und welche ein orangerothes Pulver geben. Die Krystalle waren es, in denen Vauquelin das Chrom entdeckte. — Man erhält dies neutrale Salz in Gestalt eines ausgezeichnet schön gelben Niederschlags beim Vermischen einer Lösung von Bleizucker mit einer Lösung von neutralem oder dichromsaurem Kalium. Der Niederschlag ist die unter dem Namen Chromgelb so häufig angewandte Farbsubstanz oder macht doch den färbenden Bestandtheil dieser aus (siehe unten). Auf 1 Mol. neutrales chromsaures Kalium bedarf man 1 Mol. Bleizucker, auf 1 Mol. dichromsaures Kalium 2 Mol. Bleizucker zur vollständigen Zersetzung.

Das chromsaure Blei ist in Wasser fast unlöslich, salpetersäurehaltiges Wasser wirkt mehr lösend, leicht gelöst wird es von Alkalilaugen. Durch heisse, concentrirte Salpetersäure wird es unter Abscheidung von salpetersaurem Blei fast völlig zersetzt; durch Zusatz von Wasser entsteht wieder chromsaures Blei (Duvillier[1]). Behandelt man es mit Salzsäure und Weingeist in der Wärme, so entstehen Chlorblei und Chromchlorid, von denen das erstere in der weingeisthaltigen Flüssigkeit unlöslich ist.

Beim Erhitzen schmilzt es und verwandelt sich in höherer Temperatur unter Ausgabe von etwa 4 Proc. Sauerstoffgas in ein Gemisch von Chromoxyd und basisch-chromsaurem Blei. In einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, gibt es gegen 12 Proc. Sauerstoff ab und es bleibt ein Gemenge von metallischem Blei und Chromoxyd[2]).

Mit organischen Substanzen gemengt und erhitzt, verbrennt der Sauerstoff desselben (namentlich die Hälfte des Sauerstoffs der Chromsäure) den Kohlenstoff und Wasserstoff dieser Substanzen zu Kohlensäure und Wasser, wie es der Sauerstoff des Kupferoxyds thut. Man wendet es deshalb zur Elementaranalyse organischer Körper an und benutzt es dazu im bis zum anfangenden Schmelzen erhitzten und gepulverten Zustande, in welchem es ein braungelbes Pulver darstellt und nicht hygroskopisch ist. Vorzüglich dient es zur Analyse der chlorhaltigen organischen Stoffe, weil das entstehende Chlorblei bei Rothglühhitze nicht flüchtig ist. Es ist dazu fast unentbehrlich, verdient aber auch sonst häufiger an der Stelle des Kupferoxyds benutzt zu werden. Wird es nach dem Gebrauche mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, so bildet sich aus dem vorhande-

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 30, 204. — [2]) Marchand, J. pr. Chem. 19, 65.

nen Chromoxyde durch Einwirkung des entstehenden salpetersauren Bleis wiederum chromsaures Blei, und das Präparat ist anwendbar wie zuvor. Vohl[1]) hat sogar gefunden, dass es für die Elementaranalyse am einfachsten durch Erhitzen und Schmelzen eines Gemisches aus gleichen Aequivalenten Chromoxyd und salpetersaurem Blei bereitet werden kann.

Ein dichromsaures Blei, $PbCr_2O_7$, entsteht durch Einwirkung einer concentrirten Chromsäurelösung auf das neutrale Salz als ziegelrothes, aus Nädelchen bestehendes Pulver. Auch ein wasserhaltiges Salz, $PbCr_2O_7 + 2H_2O$, scheint zu existiren (K. Preis und R. Raymann[2]).

Behandelt man das neutrale, gelbe, chromsaure Blei mit verdünnter Alkalilauge oder mit einer Lösung von neutralem chromsaurem Kalium, so wird demselben, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, bei erhöhter Temperatur, namentlich bei Siedhitze, schneller, die Hälfte der Chromsäure entzogen und basisches, nämlich halb chromsaures Blei, $2PbO, CrO_3$, gebildet, das eine rothe Farbe besitzt und zwar eine um so schöner rothe, je mehr krystallinisch es ist (Chromroth). Dasselbe Salz entsteht, wenn man in schmelzenden Salpeter nach und nach neutrales chromsaures Blei einträgt. Man nimmt den Tiegel aus dem Feuer, ehe noch die Zersetzung des Salpeters vollständig erfolgt ist, giesst das Flüssige von dem am Boden liegenden basischen Bleisalze ab, so weit es angeht, und befreit dies durch möglichst schnelles Aussüssen von den löslichen Salzen. Gut bereitet ist das Präparat krystallinisch, prächtig roth, fast von der Farbe des Zinnobers; bei zu hoher Temperatur dargestellt, ist es bräunlich, und lange Berührung mit der Salzlauge macht es gelblich[3]).

Das chemische Verhalten des basischen rothen Salzes ist im Allgemeinen das des neutralen. Durch Säuren wird es gelb, in Folge der Entziehung von Bleioxyd.

Digerirt man neutrales, gelbes, chromsaures Blei mit einer zur vollständigen Umwandlung in basisches Salz unzureichenden Menge verdünnter Alkalilauge oder der Lösung von neutralem chromsaurem Kalium, so entstehen orangefarbene Producte, Gemenge von neutralem und basischem chromsaurem Blei (Chromorange). Sie bilden sich auch beim Erhitzen von neutralem Salze mit Kalkmilch und beim Fällen von basisch essigsaurem Blei mit chromsaurem Kalium.

Chromgelb, Chromorange, Chromroth. — Das neutrale chromsaure Blei, das Chromgelb, hat wegen der Schönheit seiner Farbe und weil es sich mit Bleiweiss und vielen anderen Farben, ohne verändert zu werden, mischen lässt, fast alle früher gebräuchlichen gelben Malerfarben verdrängt, und auch die rothen und orangefarbenen Nuancen von chromsaurem Blei, welche basisches Salz sind oder enthalten, das Chromroth oder Chromorange, erleiden vielfache Anwendung. Auf Baumwolle kann man chromsaures Blei ebenfalls entstehen lassen und es so zur Darstellung von gelben oder orangenen Farben auf dieser benutzen.

Das in dem Handel vorkommende Chromgelb ist keineswegs immer reines chromsaures Blei, sondern enthält häufig noch weisse Körper, welche man entweder absichtlich zugesetzt hat, um die Farbe zu nuanciren und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 129. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 340. — [3]) Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. **21**, 580.

billiger zu machen, z. B. Schwerspath, Gyps, oder welche von der Art und Weise der fabrikmässigen Bereitung in dasselbe gekommen sind, oft ebenfalls absichtlich hineingebracht werden, z. B. schwefelsaures Blei. Manche solcher Gemische führen besondere Namen im Handel. Es ist mit einem Worte mit dem Chromgelb ebenso, wie mit dem Bleiweiss und vielen anderen Farben.

Dass man zur fabrikmässigen Bereitung von Chromgelb anstatt der Lösungen von krystallisirtem chromsaurem Kalium die Mutterlauge von der Bereitung dieser Salze oder die Lösung von chromsaurem Calcium benutzen kann, welche beim Rösten von Chromeisenstein mit Kalk, Auslaugen u. s. w. erhalten wird (2. Abth., S. 1044), versteht sich von selbst. Auch leuchtet ein, dass man sich die Lösung von essigsaurem Blei auf möglichst billige Weise zu verschaffen sucht. Man gibt z. B. Blei, das durch Eingiessen in Wasser gekörnt ist, in vier Bottiche (1½ Fuss Höhe, 3 Fuss Durchmesser), welche auf Terrassen über einander stehen, giesst in den oberen Bottich starken Spiritusessig, zieht nach einigen Minuten denselben in den darunter stehenden Bottich ab, aus diesem in den noch tiefer stehenden u. s. f., zuletzt in einen unteren grösseren Bottich, Sammelbottich. Auf dem so mit Essig benetzten Blei beginnt bald die Oxydation und Bildung von essigsaurem Blei, welches letztere beim wiederholten Passiren der Flüssigkeit des Sammelbottichs durch die Bleibottiche, wobei man die Flüssigkeit 1 bis 1½ Stunden in den Bottichen lässt, aufgelöst wird, so dass endlich eine Lösung von basisch essigsaurem Blei resultirt, zu welcher man so viel Essig setzt, dass sie Lackmuspapier schwach röthet[1]). Anstatt des löslichen essigsauren Bleis wird aber häufig auch das unlösliche schwefelsaure Blei angewandt, weil dasselbe beim Uebergiessen mit einer Lösung von chromsaurem Kalium ein schön gelbes Gemenge von chromsaurem und schwefelsaurem Blei gibt. Auch Chlorblei dient in gleicher Weise zur Bereitung von Chromgelb. Ausgezeichnetes Chromgelb ist indess nur mit löslichem Bleisalze zu erhalten.

Eine treffliche Abhandlung über die Fabrikation von Chromgelb, Chromorange u. s. w. verdanken wir Habich (a. a. O.). Die Auflösung des chromsaurem Kaliums, des rothen Salzes, wird in einem kupfernen Kessel bewerkstelligt. Man löst 50 Pfund in dem Zehnfachen Wassers und verdünnt die Lösung, dass sie 1000 Pfund beträgt. Zur Fällung wendet man Bottiche aus harzigem Holze von 4 Fuss Tiefe und 4 Fuss Weite an, mit Zapflöchern in verschiedener Höhe. Zum Abmessen der Lösungen hat man Handeimer, welche 25 Pfund fassen. Zum Trocknen der Farbe dienen Bretter mit Leisten am Rande.

Man muss durch einen Versuch ermitteln, wie viel Volumina Bleilösung (auf oben angegebene Weise, oder durch Lösen von Bleizucker bereitet) von 10 Vol. Chromlauge vollständig gefällt werden. Man misst deshalb in einer graduirten Röhre 10 Vol. der letzteren ab, füllt dann die Bleilösung in die gereinigte Röhre und giesst daraus zu jener Lauge, so lange noch ein Niederschlag entsteht. In dem gefundenen Verhältnisse werden dann die Flüssigkeiten mit Hülfe der Handeimer vermischt, der Niederschlag von Chromgelb in den Bottichen ausgesüsst u. s. w.

Wird die Bleilösung mit einer Lösung von rothem und gelbem chrom-

---

[1]) **Habich**, Dingl. pol. J. **140**, 122.

saurem Kalium gefällt, so erhält man einen Niederschlag von dunkelcitronengelber Farbe, der aber ebenfalls neutrales chromsaures Blei ist.

Ist die Chromsalzlösung alkalisch, so entstehen mehr oder weniger ins Orange sich ziehende Niederschläge, Gemenge von neutralem und basischem Bleisalze. Die Nuancen werden durch Zusatz von Aetzlauge, von bekannter Stärke, zu dem gut ausgewaschenen Niederschlage hervorgebracht.

Das Chromroth ist, wie oben angegeben, halb chromsaures Blei. Je mehr krystallinisch dasselbe ist, je grösser die Krystalle sind, desto dunkler die Farbe. Die dunkleren Nuancen haben deshalb die geringste Deckkraft; man muss bei Darstellung derselben die Krystallbildung möglichst wenig stören. Von dem mit Wasser gut ausgewaschenen Chromgelbniederschlage misst man, nachdem derselbe gut aufgerührt ist, 6 bis 8 Portionen ab und vermischt sie in neben einander stehenden Gläsern von gleicher Grösse mit verschiedenen Mengen Kalilauge oder Natronlauge von etwa 20° B., z. B. 5 Vol. des ersteren mit 2, $2\frac{1}{2}$, 3, $3\frac{1}{2}$ . . . . 5 Vol. Lauge, rührt rasch um und lässt dann die Zersetzung in grösster Ruhe vor sich gehen. Das Verhältniss, welches das dunkelste Product liefert, dient als Norm. Man mischt der Chromgelbfarbmasse die Lauge zu, stellt das Umrühren ein, sobald gehörige Mischung erfolgt ist, und zapft nach etwa 12 Stunden die alkalische chromhaltige Lauge ab. Das Auswaschen geschieht einmal im Bottiche, dann auf Filtern mit kleinen Mengen Wassers, wobei Reibung der Krystalle möglicht zu vermeiden ist. Durch Zusatz von ein wenig Indigcarminlösung wird die Farbe ins Bläuliche nuancirt und weit feuriger.

Nach Anthon ist zur Umwandlung von 100 feurigem Chromgelb in Chromroth eine Quantität Kalilauge erforderlich, welche 24 bis 30 Kalihydrat enthält, während durch geringere Mengen des Alkalis beliebige Sorten von Chromorange dargestellt werden können. 55 kohlensaures Kalium oder 12 bis 18 Kalk, zu Kalkmilch gelöscht, geben nach ihm, mit 100 Chromgelb ebenfalls sehr schönes Chromorange.

Wichtig als Chromgelb sind zwei Doppelverbindungen, nämlich: $PbCrO_4, PbSO_4$ und $PbCrO_4, 2PbSO_4$. Sie werden erhalten, wenn man der Lösung des chromsauren Kaliums, welche zur Fällung der Bleilösung dienen soll, die erforderliche Menge Schwefelsäure zusetzt. Wendet man auf einen Handeimer der obigen Lösung, der 1·25 Pfund chromsaures Kalium enthält, 0·78 Pfund englische Schwefelsäure an, so resultirt die erste Verbindung. Der Niederschlag, abfiltrirt, vergrössert sein Volumen bedeutend und bildet nach dem Trocknen eine höchst lockere, hell citronengelbe Farbe von grosser Schönheit. Die zweite Verbindung, mit der doppelten Menge Schwefelsäure zu erhalten, quillt nicht auf und trocknet zu einer schwefelgelben Farbe von glattem Bruche. Die erstere zeichnet sich durch grosse Deckkraft aus, dient vorzüglich zur Anfertigung von ordinären, mit Schwerspath, Gyps, vermengten Chromgelbsorten, während die andere zur Herstellung brillanten Grüns (mittelst Berlinerblau) sich besonders eignet. Durch Abänderung der Menge der Schwefelsäure lassen sich Nuancen erhalten.

Bei der Darstellung der beiden Verbindungen müssen folgende Handgriffe beachtet werden. Für die lockere Verbindung wird der Füllbottich zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt, die zur Zersetzung von 10 Eimern Chromlauge

(= 12·5 Pfund chromsaures Kalium) erforderliche Menge Bleilösung eingegossen und die in einem kleinen Bottiche mit 7·8 Pfund Schwefelsäure versetzte Chromlösung in einem dünnen Strahle, unter Umrühren einfliessen gelassen. Dann lässt man absetzen, zapft die viel Essigsäure enthaltende Flüssigkeit ab, wäscht das Gelb zweimal mit Wasser aus, bringt es auf Filter und nach vollendetem Ablaufen des Wassers sogleich auf die Farbebretter, welche an einen möglichst kühlen Ort kommen, bis das Aufquellen beendet ist. Dann schneidet man die Farbe mit einem Messingbleche in grosse quadratische Stücke und stellt sie zum Trocknen in die Sonne. Die Stücke wittern wohl etwas chromsaures Kalium aus, werden dadurch unansehnlich, man bürstet sie — bei gut verbundenen Nasenlöchern! — ab und verwendet den Staub zu ordinären Sorten Gelb oder Grün.

Die zweite Verbindung muss rasch ausgewaschen, nach dem Filtriren schleunigst, so stark als möglich gepresst, in Stücke geschnitten und an einem luftigen Orte im Schatten getrocknet werden; sie quillt sonst, in Folge der Beimengung der ersten Verbindung, auf und zeigt dann nicht den verlangten glatten Bruch.

Durch Uebergiessen von schwefelsaurem Blei oder Chlorblei mit der Lösung von chromsaurem Kalium wird ebenfalls, wie schon oben angedeutet, Chromgelb erhalten. Es entsteht, nach der Menge des angewandten chromsauren Kaliums, eine verschiedene Menge chromsaures Blei. Nach Anthon können 100 Chlorblei (frisch gefällt) durch 27 dichromsaures Kalium (4 Mol. durch 1 Mol.) und 100 schwefelsaures Blei durch 25 chromsaures Kalium in citronengelbes Chromgelb verwandelt werden. Verringert man im letzteren Falle die Menge des Chromsäuresalzes bis höchstens auf 10, so entsteht helles Chromgelb. Die von dem Gelb abgehende Flüssigkeit kann auf schwefelsaures Kalium verarbeitet werden. Fällt man aus Bleizuckerlösung durch Schwefelsäure schwefelsaures Blei, für die Umwandlung in Chromgelb, so lässt sich natürlich die Essigsäure immer wieder zur Bildung von Bleizucker verwenden.

Zur Bereitung von grünen Farben werden die breiigen Niederschläge von Chromgelb, das unter Anwendung von Schwefelsäure erhalten ist (siehe oben) und von Berlinerblau (Pariserblau) innig gemischt und gepresst. Man macht auch wohl auch noch Zusatz von Thonerdehydrat und Gyps (Alabaster), z. B. 25 Pfund eisenfreien Alaun in heissem Wasser gelöst, die Lösung durch klare Sodalösung zersetzt, der Niederschlag von Thonerdehydrat ausgewaschen, auch wohl noch 10 Pfund Alabaster zugeschlämmt, mit dem Chromgelb-Niederschlage von 12·5 Pfund chromsaurem Kalium (10 Eimer Lösung) und mit beliebiger Menge Pariserblau vermischt.

Baumwolle wird mit Chromgelb gefärbt, indem man dieselbe abwechselnd und wiederholt in Lösungen von Bleisalz und chromsaurem Kalium taucht. Da die gelbe Farbe durch alkalische Flüssigkeiten, selbst durch Seife, in Orange übergeht, so pflegt vorzugsweise das beständigere Orange auf Baumwolle erzeugt zu werden. Man erhitzt Kalkmilch und taucht, sobald sie den Siedepunkt erreicht hat, die chromgelb gefärbte Baumwolle (Gespinnst u. s. w.) in dieselbe. Sie wird sogleich orangefarben, indem der Kalk dem neutralen chromsauren Blei einen Antheil Säure entzieht, welcher als chromsaures Calcium in die Flüssigkeit geht. Bei niederer Temperatur löst Kalkwasser das chromsaure Blei vollständig auf, so dass die Baumwolle weiss zurückbleibt.

Molybdänsaures Blei, $PbMoO_4$. — Findet sich natürlich als Bleigelb, in tetragonalen Krystallen, und wird künstlich durch Fällen von salpetersaurem Blei mit neutralem molybdänsaurem Ammonium oder trimolybdänsaurem Natrium erhalten (Svanberg und Struve). Nach Manross[1]) erhält man es in hellgelben, fast durchsichtigen Octaëdern vom specifischen Gewichte 6·811 beim Zusammenschmelzen von 4 Thln. neutralem molybdänsaurem Natrium mit 25 Thln. Chlorblei im verschlossenen Tiegel.

Wolframsaures Blei, $PbWO_4$. — Das neutrale Salz kommt in der Natur vor (Scheel- oder Wolframbleierz), aber selten, es ist isomorph mit dem molybdänsauren Blei. Kerndt[2]) fand darin Wolframtrioxyd 51·72, Bleioxyd 46·60, Kalkerde 1·40, Eisenoxydul und Manganoxydul 0·47. Künstlich krystallisirt erhält man es beim Schmelzen von wolframsaurem Natrium mit der 4·7fachen Menge Chlorblei im verschlossenen Tiegel. In der erkalteten dunkelgrünen Masse sitzen die farblosen, glänzenden Krystalle vom specifischen Gewichte 8·235 in den Höhlungen. Nach dem Auskochen der Masse mit Wasser bleiben dieselben öfters grün gefärbt (Manross[3]). Durch Wechselzersetzung wird das Salz als weisser Niederschlag erhalten. Das saure wolframsaure Ammonium bringt in Bleilösungen einen weissen, flockigen, später pulverig werdenden Niederschlag hervor, der unlöslich ist in Wasser, wolframsaurem Ammonium und salpetersaurem Blei, auch nicht auf Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst wird, sich aber in Aetznatron löst. Lotz fand dafür die Formel $3PbO, 7WO_3 + 10H_2O$.

Metawolframsaures Blei. — Die Lösung des metawolframsauren Ammoniums, $(NH_4)_2W_4O_{13}$, erzeugt in Bleisalzlösung einen weissen Niederschlag, und wendet man concentrirte heisse Lösungen an, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Magma von Krystallen. Die Krystalle lösen sich in vielem Wasser, und die Lösung gibt bei freiwilliger Verdunstung lange, feine, seidenglänzende, in Salpetersäure leicht lösliche Nadeln, die wahrscheinlich der Formel $PbW_4O_{13} + 4H_2O$ entsprechen (Lotz[4]). Nach Scheibler[5]) erhält man das Salz auch durch Fällen von freier Metawolframsäure mit essigsaurem Blei. Es enthält nach ihm nur 5 Mol. H_2O.

Uransaures Blei, $PbUrO_4$, wird durch Kochen von frisch gefälltem kohlensaurem Blei mit essigsaurem Uranyl[6]), durch Fällen eines Gemisches der wässerigen Lösungen von salpetersaurem Blei und salpetersaurem Uranyl mit Ammoniak[7]) oder durch Fällen von Bleiessig mit salpetersaurem Uranyl[8]) erhalten und bildet ein gelbrothes Pulver, das beim Glühen braun wird.

Vanadinsaures Blei. — Das orthovanadinsaure Blei, $Pb_3(VO_4)_2$, fällt als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag bei Zusatz von Bleizuckerlösung zu orthovanadinsaurem Natrium (Roscoe[9]). In der Verbindung mit Chlorblei bildet es den natürlich vorkommenden Vanadinit, $3Pb_3(VO_4)_3, PbCl_2$ oder $P_4(PbCl)(VO_4)_3$, der hexagonal krystallisirt und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82, 358. — [2]) Daselbst 91, 74. — [3]) Daselbst 82, 357. — [4]) Daselbst 91, 74. — [5]) J. pr. Chem. 83, 318. — [6]) Wertheim, J. pr. Chem. 29, 228. — [7]) Arfvedson, Pogg. Ann. 1, 258. — [8]) Ann. chim. phys. 56, 335. — [9]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 109.

ein specifisches Gewicht von 6·707 bei 12° besitzt. Er ist isomorph mit Pyromorphit, Mimetesit und Apatit. Künstlich kann man denselben durch mehrstündiges Zusammenschmelzen von 9 Mol. Bleioxyd, 3 Mol. Vanadinpentoxyd und 1 Mol. Chlorblei und langsames Erkaltenlassen erhalten (Roscoe, Hautefeuille[1]).

Pyrovanadinsaures Blei, $Pb_2V_2O_7$, findet sich natürlich als Descloizit in dunkelolivenfarbenen, rhombischen Prismen vom specifischen Gewichte 5·839. Fällt man eine Lösung von pyrovanadinsaurem Natrium durch Bleizuckerlösung, so entsteht ein hellgelber, auch in siedendem Wasser unlöslicher Niederschlag des basischen Salzes $2Pb_2V_2O_7, PbO$ (Roscoe). Metavanadinsaures Blei, $Pb(VO_3)_2$, wird durch Fällen von salpetersaurem Blei durch metavanadinsaures Alkali als anfangs gelber, allmälig weiss werdender Niederschlag erhalten. Es findet sich natürlich als Dechenit in gelblichen bis dunkelrothen Wärzchen vom specifischen Gewichte 5·81.

Blei und Schwefel.

Blei und Schwefel können sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden. Von den entstehenden Verbindungen ist das Sulfid, PbS, die bemerkenswertheste und allein genauer gekannte.

Einfach-Schwefelblei.

Bleisulfid.

Formel: PbS. — Moleculargewicht = 239. — In 100: Pb = 86·5, S = 13·5.

Der Bleiglanz (*Galena*), für die Gewinnung des Bleies das wichtigste Bleierz, ist dies Bleisulfid. Er krystallisirt in Würfeln, welche vollkommenen Metallglanz, eine bleigraue Farbe und ein specifisches Gewicht von 7·585 besitzen.

Durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Blei in dem erforderlichen Verhältnisse erhält man dies Sulfid als eine dunkelbleigraue, krystallinische Masse. Es verflüchtigt sich in höherer Temperatur; deshalb findet es sich häufig in den Ofenbrüchen der Oefen, wo Bleierze verschmolzen werden, und ist dann ebenfalls in vollkommenen Würfeln krystallisirt.

Die Auflösungen der Bleisalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Auch kohlensaures Blei wird

---

[1]) Compt. rend. 77, 896.

durch Schwefelwasserstoff geschwärzt, in Folge der Bildung von Schwefelblei; deshalb schwärzen sich Gegenstände, welche mit Bleiweissfarbe angestrichen sind, sehr schnell in Localen, wo Ausdünstung von Schwefelwasserstoff stattfindet.

In Bleisalzlösungen, welche eine gewisse Menge von Salzsäure enthalten, erzeugt Schwefelwasserstoff einen rothen Niederschlag, der grosse Aehnlichkeit mit dem Niederschlage von Selen hat; er ist eine Verbindung von Chlorblei mit Schwefelblei, ein Bleisulfochlorid (siehe unten).

Beim Erhitzen des Schwefelbleis an der Luft werden der Schwefel und das Blei oxydirt; vor dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, lässt sich aus demselben sehr leicht ein Korn von metallischem Blei erhalten. Concentrirte heisse Salzsäure löst es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf (siehe Chlorblei); Salpetersäure erzeugt aus demselben schwefelsaures Blei und salpetersaures Blei, indem meist etwas Schwefel sich abscheidet; durch fortgesetzte Digestion wird auch dieser oxydirt, so dass das Resultat endlich nur schwefelsaures Blei ist.

Das Schwefelblei ist eine Sulfobase. Mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, scheidet sich die Hälfte Blei daraus ab, bei Zusatz von Eisen der ganze Gehalt an Blei.

Schmilzt man Schwefelblei mit Blei in dem erforderlichen Verhältnisse zusammen, so entstehen die Subsulfide, Pb_4S und Pb_2S, von denen besonders das letztere in dem Bleisteine vom Verschmelzen des Bleiglanzes enthalten ist. Gibt man zu der Auflösung eines Bleioxydsalzes eine Auflösung von Kaliumpolysulfid, so scheidet sich ein blutrother Niederschlag, ein Mehrfach-Schwefelblei (vielleicht Fünffach-Schwefelblei) ab, welches aber sehr schnell schwarz wird, indem es in Einfach-Schwefelblei und Schwefel zerfällt.

Auch mit Chlorblei verbindet sich das Schwefelblei. So entsteht ein Sulfochlorid, wenn man in eine saure schwache Lösung von Chlorblei Schwefelwasserstoff in geringer Menge bringt. Digerirt man frisch gefälltes Schwefelblei mit einer Lösung von Chlorblei, so verwandelt es sich in Sulfochlorid. Es soll nach der Formel $3PbS, PbCl_2$ zusammengesetzt sein, hat meistens eine gelbe Farbe, tritt aber zuweilen auch roth von der Farbe des gefällten Selens auf (S. 1175). So erhielt es Reinsch [1]) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von $^1/_2$ Bleizucker in 100 Wasser, welche durch 10 concentrirte Salzsäure angesäuert war

---

Blei und Selen.

Das Selenblei, PbSe, findet sich natürlich als Clausthalit besonders zu Tilkerode am Harze, begleitet von Selenquecksilber, Selenkupfer und von Schwefelblei. In neuerer Zeit sind auch beträchtliche Mengen des-

[1]) J. pr. Chem. **13**, 130; vergl. auch Hünefeld, das. **7**, 27.

selben in Südamerika gefunden (1. Abth., S. 770). Es gleicht im Aeusseren dem körnigen Bleiglanze, gibt vor dem Löthrohre, indem es die Flamme blau färbt, den Selengeruch und wird zur Darstellung des Selens benutzt (siehe Selen). Das künstliche, durch Zusammenschmelzen von Blei und Selen in dem betreffenden Verhältnisse bereitete ist eine graue, poröse, weiche Masse (Berzelius), welche, unter Borax und Glas geschmolzen, zuweilen kleine, dem regulären Systeme angehörende Krystalle gibt und deren specifisches Gewicht = 8·154 beträgt (Little[1]).

Blei und Phosphor, Arsen, Antimon.

Wirft man Phosphor auf schmelzendes Blei oder glüht man Bleifeile mit gleichviel Phosphorglas, oder Chlorblei mit Phosphor, so entsteht nach Pelletier[2]) Phosphorblei als bleigraue, mit dem Messer schneidbare, beim Hämmern in Blättchen zerspringende Masse, die höchstens 15 Proc. Phosphor enthält. Landgrebe erhielt nur eine Verbindung mit 3 Proc. Phosphor. Cloud, der in Percy's Laboratorium Pelletier's Versuche wiederholte, erhielt bei der Behandlung von flüssigem Blei mit amorphem Phosphor unter einer Decke von Anthracitpulver eine Masse, die beim Ausgiessen Phosphorflämmchen entliess, der erstarrte blasige Theil roch nach Phosphor, der dichte war dagegen reines Blei. Phosphorsäure wird in der Hitze durch Blei unter Bildung von phosphorsaurem Blei reducirt, ohne dass jenes Blei aufnimmt (Pelletier und Cloud). Durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine Bleizuckerlösung entsteht Phosphorblei nach H. Rose[3]) als brauner Niederschlag. Schmilzt man Blei und Arsen zusammen, so nimmt ersteres nur wenig Arsen (höchstens $^1/_6$) auf, indem es dadurch spröde und blätterig wird. Das Bleischrot ist eine Arsen-Bleilegirung (2. Abth., S. 451) mit höchstens 3 Proc. Arsengehalt. Durch Reduction von arsensaurem Blei mit Kohle entsteht nach Fournet eine halbdichte Legirung von weissem Bruche, die bei längerem Weissglühen im Kohlentiegel alles Arsen verliert. Blei und Antimon lassen sich leicht zusammenschmelzen. Die Legirungen sind alle krystallinisch und nehmen gewöhnlich einen grösseren Raum ein als ihre Bestandtheile. Mit der Untersuchung derselben haben sich am eingehendsten Riche[4]), Calvert und Johnson[5]) und Matthiessen[6]) beschäftigt. Das specifische Gewicht derselben ist:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 212. — [2]) Ann. chim. **13**, 114. — [3]) Pogg. Ann. **24**, 326. — [4]) Compt. rend. **55**, 143. — [5]) Phil. Mag. [4] **18**, 354. — [6]) Pogg. Ann. **120**, 21.

	Nach Matthiesssen (specif. Gewicht des Wassers bei $0^0 = 1$)	Nach Calvert und Johnson	Nach Riche bei 18^0
$Pb^{25}Sb$	11·194 bei 20·5⁰	—	—
$Pb^{10}Sb$	10·930 bei 19·9⁰	—	—
Pb^7Sb	—	—	10·802
$Pb^{13}Sb^2$	—	—	10·764
Pb^6Sb	—	—	10·722
$Pb^{11}Sb^2$	—	—	10·673
Pb^5Sb	10·586 bei 19·3⁰	10·556	10·615
Pb^9Sb^2	—	—	10·541
Pb^4Sb	—	10·387	10·455
Pb^7Sb^2	—	—	10·344
Pb^3Sb	10·144 bei 15·4⁰	10·136	10·211
Pb^5Sb^2	—	—	10·040
Pb_2Sb	9·811 bei 14·3⁰	9·723	9·817
PbSb	8·989 bei 11·7⁰	8·953	8·999
$PbSb_2$	8·201 bei 13·7⁰	8·330	8·233
$PbSb_3$	—	7·830	—
$PbSb_4$	—	7·525	7·622
$PbSb_5$	—	7·432	7·361
$PbSb_6$	—	—	7·214
$PbSb_8$	—	—	—

Wie wir schon 2. Abth., S. 547 gesehen haben, besteht das Letternmetall aus einer Blei-Antimonlegirung.

Wismuth und Blei lassen sich in jedem Verhältnisse leicht zusammenschmelzen, wobei eine Contraction eintritt. Bei geringem Wismuthgehalte bleibt das Blei streckbar, wird aber viel zäher. Die Legirung PbBi hat ein specifisches Gewicht von 10·7097 (nach Matthiessen und Carty 10·956 bei 14·9⁰), ist spröde, blätterig, von der Farbe des Wismuths und schmilzt bei 146⁰ (Rudberg[1]), die Legirung $PbBi_2$ ist weiss, von krystallinischem, grobkörnigem Bruche, einem specifischen Gewichte 10·831 (resp. 10·538 bei 14⁰) und dem Schmelzpunkte 143⁰. Die Legirung Pb^3Bi^4 schmilzt schon bei 129⁰.

Zur Bestimmung und Scheidung des Bleis.

In Bleiverbindungen, welche beim Glühen Bleioxyd hinterlassen, kann das Bleioxyd auf diese Weise quantitativ bestimmt werden. — Verbin-

[1]) Pogg. Ann. **71**, 460.

dungen, welche beim Uebergiessen und Erhitzen mit Schwefelsäure, oder Salpetersäure und Schwefelsäure, schwefelsaures Blei geben, können so analysirt werden.

Die Verbindungen des Bleioxyds mit organischen Substanzen, welche so häufig zu analysiren sind, hinterlassen, wenn sie bei Zutritt der Luft im Porcellantiegel oder Porcellanschälchen erhitzt werden (was langsam und vorsichtig geschehen muss), ein Gemenge von Blei und Bleioxyd. Man wägt das Gemenge, behandelt es mit Essigsäure, welche das Oxyd löst, decantirt die Lösung, wäscht das Blei ab und wägt es, um es ebenfalls auf Bleioxyd zu berechnen. — Bequemer ist es, solche Verbindungen bis zur Verkohlung zu erhitzen, dann die verkohlte Masse an der Luft verglimmen zu lassen, den Tiegel von der Lampe zu nehmen, einige Krystalle von salpetersaurem Ammonium in denselben zu bringen (welche schmelzen und sich in die Masse einziehen) und diese dann nochmals zu erhitzen, wonach Bleioxyd zurückbleibt (Dulk).

100 Bleioxyd entsprechen 92·83 Blei; 100 Blei entsprechen 107·72 Bleioxyd; 100 schwefelsaures Bleioxyd entsprechen 73·6 Bleioxyd.

Aus Lösungen pflegt das Blei meistens als schwefelsaures Blei gefällt zu werden. Man verdampft die mit Schwefelsäure versetzte Lösung wenn starke flüchtige Säuren vorhanden sind, bis zu deren Entfernung, verdünnt den Rückstand mit Wasser, auch wohl mit Weingeist, wenn dies thunlich, und sammelt das schwefelsaure Blei. Das schwefelsaure Blei muss bei dem Glühen vorsichtig behandelt werden. Man schüttet davon in den Tiegel (von Porcellan oder Platin) so viel sich vom Filter bringen lässt, erhitzt diesen Antheil, legt dann das Filter oben auf oder hält es mit einem Drahte darüber und verbrennt es. Zur Sicherheit kann man einen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure in den Tiegel geben und nochmals zum mässigen Glühen erhitzen.

Auch durch oxalsaures Ammonium (H. Rose) und kohlensaures Ammonium kann das Blei aus Lösungen niedergeschlagen werden, wenn der Anwendung dieser Fällungsmittel nichts im Wege steht. Die Fällung mit kohlensaurem Ammonium muss in der Wärme geschehen. Das oxalsaure Blei hinterlässt, im Tiegel unter Zutritt der Luft geglüht, Bleioxyd; das kohlensaure Blei verwandelt sich beim Glühen ebenfalls in Bleioxyd. Die Anwendung einiger Tropfen Salpetersäure und wiederholtes Glühen ist zu empfehlen. In manchen Fällen kann man das Blei zweckmässig als chromsaures Blei bestimmen. Man setzt zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung dichromsaures Kalium im Ueberschusse, fügt, wenn freie Salpetersäure vorhanden war, essigsaures Natrium hinzu, lässt absitzen, filtrirt durch ein bei 100^0 getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei 100^0 und wägt.

Die Trennung des Bleies, resp. Bleioxyds von anderen Metallen oder Oxyden hat im Allgemeinen keine Schwierigkeiten. Sie ist am häufigsten durch Schwefelsäure zu bewerkstelligen und man operirt, wie es oben angegeben ist. Von den Metallen, welche aus sauren Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, lässt sich natürlich das Blei auch durch Schwefelwasserstoffgas trennen, und beim Vorhandensein von Oxyden, welche durch Schwefelsäure, wie das Bleioxyd, Fällung erleiden, z. B. Baryt, Strontian, Kalk, muss dieser Weg der Trennung eingeschlagen werden. Wenn bei der Fällung nicht zugleich Schwefel mit niederfällt, z. B. wegen

vorhandenen Eisenoxyds, so kann aus dem Gewichte des auf einem gewogenen Filter gesammelten Schwefelbleis, Pb S, die Menge des Bleies oder Bleioxyds berechnet werden. Zweckmässiger ist es jedoch, das Schwefelblei unter Zusatz von etwas Schwefelpulver im Wasserstoffstrome gelinde zu glühen. Enthielt die Lösung, aus der das Schwefelblei gefällt wurde, Salzsäure, so ist dem Schwefelblei Chlorblei beigemischt, das sich beim Glühen verflüchtigen würde und sich auch durch Kochen des Niederschlages mit Schwefelammonium nicht zersetzen lässt. In diesem Falle erhitzt man den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure, verdampft, löst den Rückstand in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium und giesst in überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser. 100 Schwefelblei entsprechen 86·61 Blei. In vielen Fällen ist es zweckmässig, das Schwefelblei in schwefelsaures Blei zu verwandeln. Man übergiesst das auf einem möglichst kleinen Filter gesammelte und getrocknete Schwefelblei in einem Becherglase oder einer Schale mit concentrirter Salzsäure, digerirt, setzt dann Salpetersäure hinzu und dampft zur Trockne, wodurch das Filter vollständig zerstört wird. Der Rückstand wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen, Schwefelsäure zugegeben, die Salpetersäure verdampft und das schwefelsaure Blei auf einem Filter gesammelt. — Bisweilen lässt sich das Blei als Chlorblei vortheilhaft von anderen Metallen trennen; das Chlorblei ist in ätherhaltigem Weingeist fast unlöslich. Alle Metalle, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind, können dadurch von dem Blei getrennt werden.

Eine einfache und dabei genaue maassanalytische Bestimmung des Bleis fehlt noch, trotzdem es an Vorschlägen zur maassanalytischen Bestimmung nicht mangelt. Sie gründen sich fast alle darauf, das Blei als Salz auszufällen und den ausgewaschenen Niederschlag statt ihn zu glühen einer maassanalytischen Bestimmung zu unterwerfen. Hempel fällt die neutrale Bleisalzlösung (welche frei von Alkalisalzen sein muss) mit freier Oxalsäure, löst den gut ausgewaschenen Niederschlag von oxalsaurem Blei in Salpetersäure, fügt Schwefelsäure hinzu und titrirt die Oxalsäure mit Chamäleonlösung. Mohr[1]) löst das gefällte und ausgewaschene kohlensaure Blei in einer abgemessenen Menge von Normalsalpetersäure und titrirt die frei gebliebene Salpetersäure mit einer normalen Lösung von kohlensaurem Natrium bis zur bleibenden Trübung. H. Schwarz[2]) benutzt das dichromsaure Kalium zur maasanalytischen Bestimmung des Bleis. Die salpetersaure Lösung des Bleis wird durch Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Natrium, bis der Niederschlag sich beim Umschütteln eben noch auflöst, neutralisirt, essigsaures Natrium hinzugefügt und nun das Blei durch Zusatz einer Lösung von dichromsaurem Kalium, welche 14·761 g des Salzes im Liter enthält, gefällt. Das Ende der Reaction wird durch eine Tüpfelprobe mit salpetersaurem Silber erkannt. Einige Tropfen der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit bringen auf Zusatz des Silbersalzes sogleich eine röthliche Färbung hervor, wenn das dichromsaure Kalium im Ueberschusse hinzugesetzt ist. Jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Lösung des dichromsauren Kaliums entspricht 0·0207 g Blei.

---

[1]) Dessen Lehrb. der Titrirmethode, 3. Aufl., 115. — [2]) Dingl. pol. J. **169**, 184; Zeitschr. anal. Chem. **2**, 378.

Hüttenmännische Gewinnung des Bleis.

Das wichtigste der Bleierze ist der Bleiglanz, das Sulfid, PbS. Es kommt theils in sehr ausgezeichneten Krystallen, welche dem regulären Systeme angehören, theils krystallinisch, blätterig und strahlig, körnig oder derb vor, besitzt vollkommenen Metallglanz und eine dunkelbleigraue Farbe. Da der Bleiglanz ein auf nassem Wege entstandenes Erz ist, so findet er sich in den Gebirgsarten, welche sich aus Wasser abgelagert haben, und zwar in den älteren auf Lagern und Gängen. Das meiste in den Handel kommende Blei wird aus dem Bleiglanze dargestellt, und da fast aller Bleiglanz Schwefelsilber enthält, so ist mit dem Ausbringen des Bleies gewöhnlich die Gewinnung des Silbers verknüpft.

Die wichtigsten Fundorte des Bleiglanzes sind folgende: In Deutschland: Oberschlesien, im Muschelkalk (Tarnowitz und Beuthen), sächsisches Erzgebirge (um Freiberg), Oberharz (Clausthal), Unterharz (Rammelsberg), Ems, Holzappel, Rheinbreitenbach, Eifel (Commern und Mechernich), Stolberg bei Aachen, Ibbenbühren in Westphalen, Müsener Stahlberg. In Oesterreich: Bleiberg, Kärnthen. Ferner Belgien, Grossbritannien und Irland, Spanien (Granada, Andalusien, Murcia, Santander, Guipuzcoa), Frankreich, Italien, Nordamerika (Missouri, Illinois, Jowa, Wisconsin, Pennsylvanien, Utah, Nevada, Colorado) Mexico.

Das Weissbleierz, kohlensaures Blei, $PbCO_3$, bildet in reinem Zustande rhombische, mitunter schön diamantglänzende, aber auch verschieden, bis grauschwarz gefärbte Krystalle. Es kommt hier und da in solcher Menge vor, dass es zur Gewinnung des Bleis, welche dann in einem einfachen Reductionsprocesse besteht, benutzt werden kann.

Das Vitriolbleierz, $PbSO_4$, ein Oxydationsproduct des Bleiglanzes, bildet rhombische Krystalle.

Das Probiren der Bleierze geschieht gewöhnlich auf trocknem Wege, da keine Methode zum Probiren auf nassem Wege, die bei rascher Ausführbarkeit eine genügende Schärfe besitzt, bekannt ist. Zur Ausführung der Bleiprobe werden 20 g des gepulverten Erzes, meistens Bleiglanzes, mit 30 g schwarzem Fluss (aus 1 Salpeter, 2 bis $2^1/_2$ rohem Weinstein) oder verkohltem Weinstein und 5 bis 6 g kleinen Nägeln gemengt, dann bringt man das Gemenge in einem kleinen Tiegel zum starken Rothglühen. Der Schwefel des Bleiglanzes geht zum Theil an das Eisen, zum Theil an das Alkalimetall, es entsteht eine Schlacke, unter welcher sich metallisches Blei befindet. Nach dem Erkalten trennt man den Regulus von der Schlacke und plättet ihn mit dem Hammer aus, um zu sehen, ob sich nicht Ueberreste der Nägel darin finden, dann wägt man ihn (Regnault). Diese und ähnliche Proben geben den Bleigehalt stets erheblich zu gering. Man nimmt, nach Level, am besten 100 Bleiglanz, 100 wasserfreies Blutlaugensalz, 50 Cyankalium. Der Verlust beträgt bei reinem Bleiglanze nur 2 bis 2·5 Proc. Gehalt an Zinkblende erhöht den Bleiverlust, Gehalt an Schwefelantimon macht das Blei antimonhaltig [1]). Enthält das Erz grössere Mengen Schwefelkies, Arsenkies oder Blende, so röstet man es deshalb zuvor auf

---

[1]) Dingl. pol. J. **140**, 362.

einem Thonscherben. Statt des schwarzen Flusses benutzt man häufig ein Gemisch von Pottasche und Mehl, und statt Eisen zuzusetzen, schmilzt man vielfach im Eisentiegel. Auf englischen Hütten wendet man nach Percy für reiche, wenig Gangart enthaltende Erze 30 g Erz, 30 g Soda, 3 g Weinstein, für Erze mit mehr erdigen Bestandtheilen 30 g Erz, 21 g Soda, 9 g Borax, 3 g Weinstein an und schmilzt im eisernen Tiegel. Der Verlust beträgt 1·6 bis 2·7 Proc.

Bei der, wie schon gesagt, weniger angewandten Probe auf nassem Wege löst man, wenn metallisches Blei, Bleilegirungen, Bleiglätte, Carbonate vorliegen, in Salpetersäure und fällt, wie S. 1226 beschrieben, das Blei als Sulfat. Liegt Bleiglanz vor, so kann man diesen durch Erhitzen mit Salpetersäure und Schwefelsäure in Bleisulfat überführen und dieses nach dem Auswaschen entweder mit Ammoniak und weinsaurem Ammonium oder nach dem Behandeln mit kohlensaurem Natrium mit Salpetersäure in Lösung bringen, um es von in Wasser nicht löslichen Substanzen (Gangart, Schwefel) zu trennen. Zweckmässiger ist es jedoch, den Bleiglanz mittelst Zink und Salzsäure unter Ausfällen von metallischem Blei aufzuschliessen. Das gut gepulverte Bleierz wird zu diesem Zwecke unter wiederholtem Zusatze von etwas verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, indem man gleichzeitig ein Stückchen reines metallisches Zink hinzufügt oder besser ein Zinkstäbchen nur in die Flüssigkeit eintauchen lässt; unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff bildet sich Chlorblei, welches alsbald zersetzt wird, und sämmtliches Blei schlägt sich in Form eines Metallschaumes auf das Zink nieder. Der mit destillirtem oder nach Stolba besser mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Brunnenwasser gewaschene Bleischwamm wird im Porcellantiegel im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrome getrocknet, da er sich an der Luft leicht oxydirt, und dann gewogen. Mohr setzt eine abgewogene Menge Quecksilber hinzu, trocknet das Amalgam und wiegt dieses. Es werden aber so etwas zu niedrige Resultate erhalten, da geringe Mengen des Quecksilbers sich verflüchtigen.

Zur Gewinnung des Bleis aus dem Bleiglanze werden zwei sehr verschiedene Wege befolgt. Der eine Weg gründet sich auf das Verhalten des metallischen Eisens gegen Schwefelblei, der andere auf das Verhalten des Bleioxyds und schwefelsauren Bleis gegen Schwefelblei in höherer Temperatur.

Erhitzt man nämlich metallisches Eisen mit Bleiglanz hinreichend stark, nämlich bis zum Schmelzen, so entsteht Schwefeleisen und das Blei wird im metallischen Zustande abgeschieden:

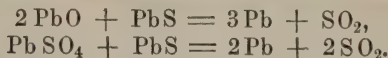


$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Das Eisen entzieht also dem Schwefelblei in hoher Temperatur den Schwefel. Die Methode des Ausbringens des Bleis aus dem Bleiglanze, welche sich auf dies Verhalten des Eisens zu Schwefelblei gründet, wird die Niederschlagarbeit genannt.

Erhitzt man Bleiglanz vor dem Löthrohre in der oxydirenden Flamme, so wird nach und nach aller Schwefel entfernt und es bleibt Blei zurück. Durch den Sauerstoff der Luft wird nämlich hierbei fortwährend ein Antheil des Schwefels und Bleis zu schwefliger Säure und zu Bleioxyd oxydirt, auch schwefelsaures Blei gebildet und durch den Sauerstoff des Bleioxyds und des schwefelsauren Bleis wird dann der Schwefel des noch unzersetzten Bleiglanzes in schweflige Säure verwandelt, welche sich verflüchtigt.

Wirken nämlich Bleioxyd oder schwefelsaures Blei in hinreichend hoher Temperatur auf Bleiglanz, so scheidet sich metallisches Blei ab:



$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2,$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

Ist bei diesen Zersetzungen Bleiglanz im Ueberschusse vorhanden, so entsteht das Halbschwefelblei, Pb_2S. Die Methode der Gewinnung des Bleis, welche sich auf dies Verhalten des Bleioxyds und schwefelsauren Bleis gegen Schwefelblei gründet, wird die Röstarbeit genannt.

Wegen der Leichtflüssigkeit des Bleis und der bemerkbaren Verdampfung desselben im Luftstrome bei hoher Temperatur, muss bei Verhüttung der Bleierze für die Entstehung einer sehr leichtflüssigen Schlacke Sorge getragen werden, müssen also Zuschläge gemacht werden, welche die Gangart (Quarz, kohlensaures Calcium, Schwerspath, Flussspath) in eine solche verwandeln.

Die Niederschlagarbeit wird vorzüglich angewandt, wenn die Gangart des Erzes sehr quarzig ist, indem sich in solchem Falle bei der Röstarbeit viel kieselsaures Blei bildet, welches nicht auf Schwefelblei einwirkt. Am leichtesten lässt sich der Bleiglanz durch metallisches Eisen, wie Schmiedeeisen, Roheisen oder Eisenschwamm, entschwefeln, doch finden diese Substanzen als zu theuer nur in beschränkter Weise oder gar nicht mehr Anwendung. Gewöhnlich verwendet man eisenreiche Zuschläge, wie Braun-, Roth- und Spatheisenstein, Eisenfrischschlacken, gerösteten Bleistein, Schlacken vom Kupferschmelzen, Kiesabbrände der Schwefelsäurefabriken, Rückstände der Kupferkiesextraction u. s. w. Die chemische Wirkung dieser Zuschläge scheint ziemlich complicirt zu sein. Einerseits wird aus denselben beim Niedergange in dem Schachtofen metallisches Eisen in feinster Vertheilung gebildet, andererseits durch das Eisenoxydul der Uebergang des Bleioxyds in die Schlacken verhindert. Garschlacken vom Eisenfrischen sollen als Zuschläge geeigneter sein als Rohschlacken. Wo der Bleiglanz zugleich Silbererz ist, setzt man bei diesem Schmelzen zugleich Abfallproducte von der Gewinnung des Silbers aus dem Blei zu (Abstrich, Herd), so z. B. am Harze. Es resultiren drei flüssige Producte, metallisches Blei, Bleistein und Schlacke.

Als Bleischmelzöfen werden bei der Niederschlagarbeit entweder Rachetteöfen oder Rundschachtöfen angewandt. Die Figuren 235 (Verticalschnitt nach *ZM*), 236 (Verticalschnitt nach *NO*) und 237 (Horizontalschnitt nach *PQ*) zeigen die Construction eines Rachetteofens der Clausthaler Silberhütte. *A* ist der oblonge, nach oben sich erweiternde Ofenschacht, *B* Aufgabeöffnungen, *C* die zum Beschickungsboden führenden Gänge, *D* Flugstaubkammern, *E* Abzüge für die Dämpfe vom Vorherde, zum Schutze der Arbeiter, *F* Windstöcke, von denen sich die Gebläseluft in die 12 mit Wasserformen versehenen Düsen *G* vertheilt. Ueber dem Sohlsteine *I* befindet sich die nach den beiden Sümpfen *s* geneigte Gestübbesohle, *K* ist die bis auf den Vorherd herabgehende Ofenbrust, unter welcher die Schlacken nach beiden Seiten über den Vorherd und die Schlackentrifft *L* continuirlich abfliessen; am tiefsten Punkte der beiden Sümpfe sind Stichöffnungen, um Blei und Stein in die Stichherde *R* abzulassen. Ein Rundschachtofen, und zwar ein vierförmiger, freistehender, ist in den Figuren 238 und 239 (a. S. 1233) im Verticalschnitte und Horizontalschnitte abgebildet.

A ist der nach oben sich erweiternde Ofenschacht, dessen oberer Theil, aus gewöhnlichen Ziegeln aufgemauert und von einem Blechmantel um-

Fig. 235.

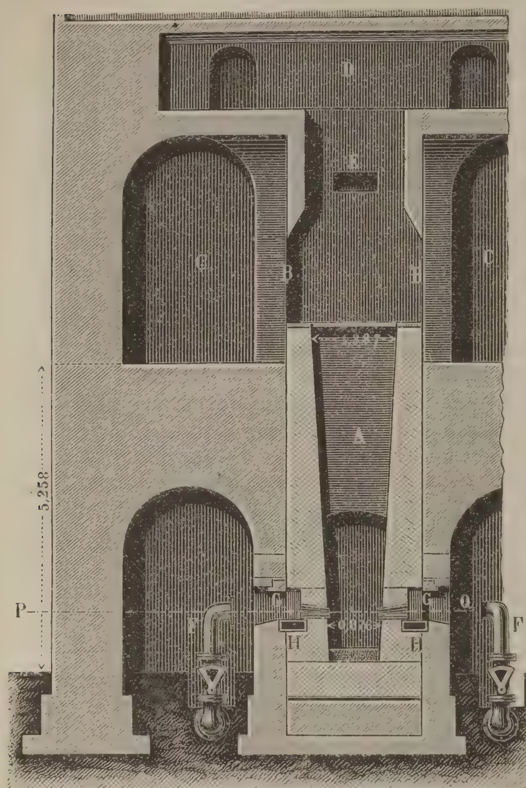


Fig. 236.

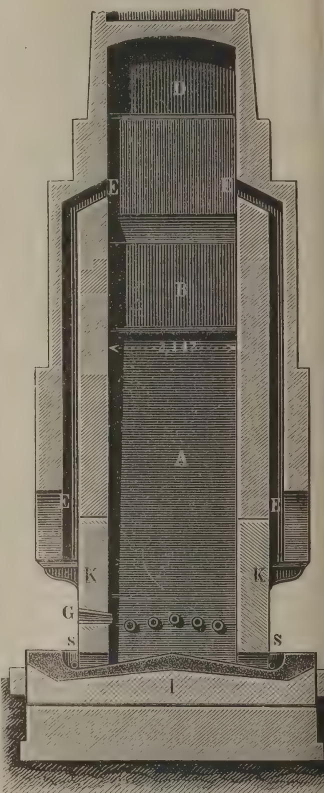
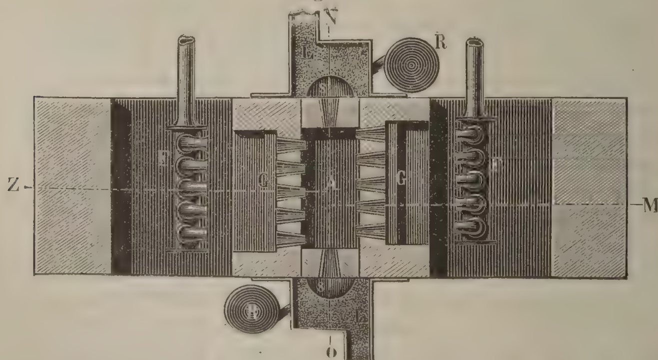


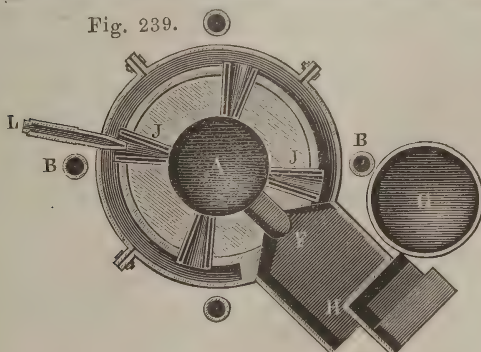
Fig. 237.



schlossen, auf dem durch die vier Säulen *B* unterstützten Tragringe ruht. Der untere Theil ist auf dem Sohlsteine *D* und der darüber liegenden

Fig. 238.

Fig. 239.



gusseisernen Sohlplatte erbaut, die zugleich zur Befestigung jener Säulen dient. *E* ist ein starker eiserner Blechring, unten mit gewöhnlichem, oben mit feuerfestem, etwas über die Formen nach oben sich fortsetzendem Mauerwerke. Unter der Gestübbesohle des Herdes befinden sich verschiedene auf einander folgende Lagen von Quarz, Ziegeln, Lehm und zu unterst Schlacken. *F* ist ein mit *A* verbundener Vorherd mit Stichtiegel *G* und der Schlackentrift *H*. *JJ* sind vier Wasserformen, in die das Kühlwasser aus dem ringförmigen Rohre *m* von unten eintritt und durch das ringförmige Rohr *n* abläuft. *K* ist die Windleitung, *L* Düsen, *M* Centralrohr in der Gicht zur Ableitung der Ofengase nach Flugstaubkammern.

Kohlen und Erze werden in abwechselnden Schichten in den Ofen gegeben, und zwar so, dass die Erze an der hinteren Seite, der Formseite, die Kohlen an der vorderen Seite, der Brustseite des Ofens, niedergehen. Es bildet sich dadurch beim Schmelzen, vor der Form, aus Schlacken, welche durch den Luftstrom erkaltet sind, ein Canal, die Nase, der fast in die Mitte des Ofens hineinreicht. Diese Nase veranlasst, dass die Verbrennung vorzüglich in der Mitte des Ofens erfolgt, und die Wände des Ofens geschont werden.

Die flüssigen Producte des Schmelzprocesses dringen während desselben unausgesetzt unter der Brust des Ofens hervor und sammeln sich in dem Vorherd *F* an. Die Schlacke, welche am frühesten erstarrt, wird abgezogen. Wenn der Herd *F* mit Blei und Stein angefüllt ist, sticht man den Canal auf und lässt dieselben in den Tiegel *G* fliessen. Der Canal wird dann wieder verstopft. Auch wendet man einen sogenannten automatischen Stich an, wobei ein continuirliches Abfliessen des Bleis erfolgt. Der auf dem Blei schwimmende Stein erstarrt weit früher als das Blei; er wird abgehoben, dann wird das Blei ausgeschöpft und in Formen gegossen, deren Gestalt sich nach der weiteren Verarbeitung richtet.

Der Stein besteht im Wesentlichen aus Schwefeleisen und Schwefelblei und enthält, wenn mit dem Bleiglanze Kupferkies vorkam, alles Kupfer als Schwefelkupfer. Der Gehalt des Steins an Blei und Kupfer ist sehr wechselnd; im Allgemeinen beträgt er vom ersteren Metall 8 bis 12, vom letzteren 6 bis 8 Proc. Nachdem der Stein durch Liegen im Freien verwittert ist, wird er zerschlagen und dann wiederholt in Haufen oder auch in Kiesbrennern mit drehbaren Roststäben (1. Abth., S. 686) geröstet, wodurch ein grosser Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrennt, dann wird er mit reichen Bleischlacken und Eisengranalien, event. Abfällen bei der Silbergewinnung, verschmolzen, wodurch wiederum metallisches Blei, Stein und Schlacke resultiren. Das Blei wird, bei diesem Verschmelzen, aus dem Schwefelblei sowohl durch das Eisen als auch durch das beim Rösten entstandene schwefelsaure Blei und Bleioxyd abgeschieden; die Schlacke enthält vorzüglich kieselsaures Eisenoxydul, entstanden durch Einwirkung der Bleischlacke auf das aus dem Schwefeleisen entstandene Eisenoxyd des gerösteten Steins; der Stein besteht wiederum aus Schwefeleisen, Schwefelblei und Schwefelkupfer, ist aber reicher an letzterem als der erste Stein.

Zum Steinschmelzen wendet man einen niederen Schachtofen an, der dem weiter unten beschriebenen Herdofen ähnlich ist.

Der erhaltene Stein (zweite Stein) wird auf gleiche Weise wie der erste verarbeitet, nämlich wiederholt geröstet und mit Eisen, Schlacke u. s. w.

niedergeschmolzen, wodurch wiederum Blei, Schlacke und Stein resultiren. So operirt man fort, das heisst, so behandelt man den bei den Schmelzungen fallenden Stein von Neuem, bis endlich der Stein, in welchem sich alles Kupfer als Schwefelkupfer concentrirt, so kupferreich geworden ist, dass er als Kupferstein verarbeitet werden kann, um Schwarzkupfer daraus zu gewinnen.

Cookson vermischt den Bleiglanz mit metallischem Eisen oder Eisenoxyd unter Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali und Kohlenpulver und setzt das Ganze einer angemessenen Hitze aus. Das hierbei entstehende Schwefeleisen wird, nachdem es in feuchter Luft zerfallen ist, mit Wasser zu einem dicken Brei angeknetet, in Steine geformt, getrocknet und wie Schwefelkies zur Erzeugung von schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation verwandt. Das dabei erhaltene Eisenoxyd, welches Sulfat und Bleioxyd enthält, dient mit Kohle vermischt zur Verarbeitung neuer Mengen Bleiglanzes.

Die Röstarbeit wird vorzugsweise bei den Bleiglanzen angewandt, deren Gangart nicht quarzreich ist. Das Verfahren ist verschieden. Man röstet den Bleiglanz (als Schlich) in einem Flammenofen und schmilzt dann entweder das geröstete Erz, welches ein Gemisch von schwefelsaurem Blei, Bleioxyd und Schwefelblei ist, in einem Schachtofen nieder, wobei Blei, Bleistein (welcher Schwefelblei, Schwefelkupfer u. s. w. enthält) und Schlacken fallen, oder aber man lässt die Reduction des Bleis aus dem gerösteten Erze in dem Flammenofen selbst erfolgen. Weil dies letztere Verfahren das einfachere ist und weil dadurch das Wesen der Röstarbeit sehr gut verdeutlicht wird, so mag das Folgende darüber gesagt sein.

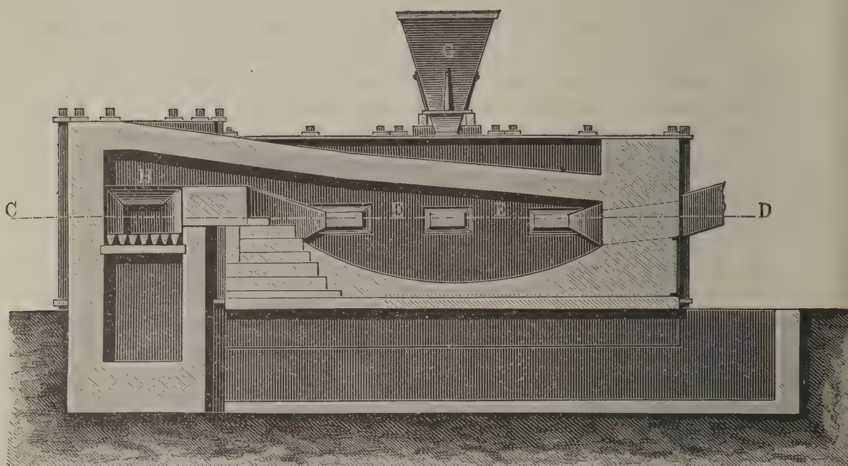
Man unterscheidet zunächst den kärnthener, englischen, französischen Process und den zu Tarnowitz (Friedrichshütte) in Oberschlesien. Die Figuren 240 und 241 (a. f. S.) zeigen den Flammenofen des englischen Processes. *H* ist die Feuerung mit Rost und daneben liegender Feuerbrücke, *K* zwei Füchse, welche in einen gemeinsamen, nach der Esse führenden Canal münden, *G* die trichterförmige Oeffnung zum Einschütten des Erzes auf die Sohle *B*, welche in der Mitte vertieft ist und welche hier durch einen Canal mit einem äusseren Tiegel *F* in Verbindung steht. *EE* sind Arbeitsöffnungen. Der Canal zum Abziehen der Dämpfe und Gase führt in lange Kammern, in denen sich die fortgerissenen Erztheile ablagern und das Condensirbare verdichtet.

Man wirft zunächst auf die Sohle des Ofens die Schlacken vom Bleischmelzen, bringt dieselben in Fluss und breitet sie aus, um so einen Herd von Schlacken zu bilden, auf den das Bleioxyd nicht einwirkt, wie es geschehen würde bei einem Herde aus Substanzen, welche freie Kieselsäure oder Kieselsäureverbindungen enthalten, mit denen sich das Bleioxyd vereinigen könnte. Nachdem der Herd gebildet ist, schüttet man durch die Oeffnung im Gewölbe das Erz (als Schlich) auf den Herd, breitet es aus und wendet es häufig, um das Rösten, das ist die Oxydation desselben, zu befördern.

Wenn der Röstprocess, welcher bei Dunkelrothglühhitze ausgeführt wird, hinreichend weit vorgeschritten ist, wenn sich nämlich durch Oxydation eine hinreichende Menge von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei gebildet hat, werden die Arbeitsöffnungen geschlossen und wird die Hitze rasch gesteigert, so dass nun die oft besprochene Wechselwirkung

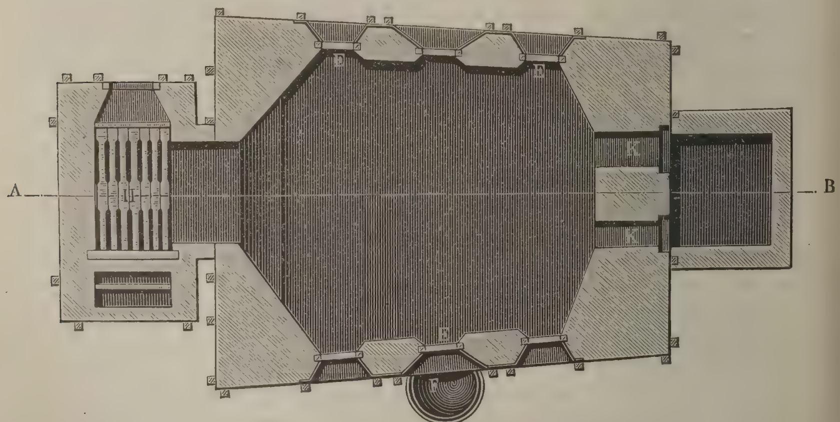
zwischen Bleioxyd und schwefelsaurem Blei auf der einen Seite und dem noch unzersetzten Schwefelblei auf der anderen Seite erfolgen kann. Es sammeln sich in der Vertiefung des Ofens metallisches Blei und Bleisubsulfuret (Stein) an. Das Bleisubsulfuret wird auf den Herd zurück-

Fig. 240.



geschoben und, damit es zähflüssiger werde, mit etwas Kalk beschüttet. Der Röstprocess beginnt dann von Neuem bei gemässigtem Feuer. Wenn

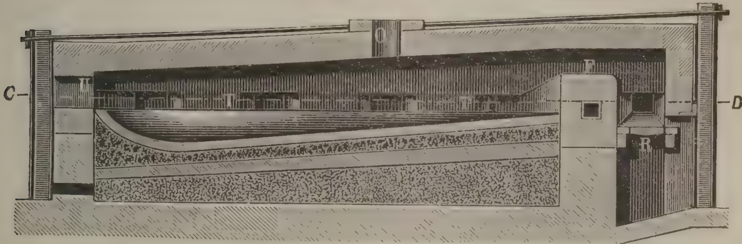
Fig. 241.



sich so, nach abwechselndem Rösten bei niederer Temperatur und Reduction bei höherer Temperatur die Vertiefung mit Blei, auf welchem Schwefelblei (Stein) schwimmt, angefüllt hat, lässt man dasselbe ab, trennt den Stein, welcher Kupfer u. s. w. enthalten kann, und bringt ihn wieder in den Ofen.

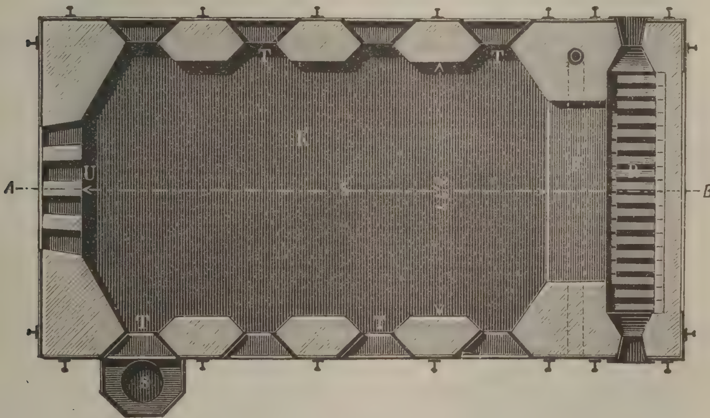
Bei dem kärnthener Processe, der ursprünglich auf den Hütten zu Bleiberg und Raibl in Kärnthen angewandt wurde, der aber jetzt auch auf anderen Hütten eingeführt ist (Nouvelle Montagne, Belgien), wird ähnlich gearbeitet, nur sind die Flammenöfen kleiner und es wird langsamer und bei niederer Temperatur geröstet. Die Oxydation geht dadurch viel weiter wie beim englischen Processe, so dass zuletzt Kohle zugesetzt werden muss. Das zuerst abgeschiedene reinste Blei wird Rührblei, das auf den Kohlenzusatz abgeschiedene Pressblei genannt. Auch

Fig. 242.



der spanische Flammenofen ist dem beschriebenen ähnlich. Der französische Process wird fast gar nicht mehr angewandt. Zu Tarnowitz in Oberschlesien wendet man die Fig. 242 und 243 abgebildeten Oefen an,

Fig. 243.



welche 3750 kg Erz zu fassen vermögen, so dass bei 13 Chargen pro Woche ein jeder 48·75 Tonnen verarbeitet. Durch Zerkleinerung bis zur geeigneten Korngrösse sowie durch langsames und bei mässiger Temperatur ausgeführtes Rösten ist der Process auf eine solche Stufe der Vollendung geführt, dass er als mustergültig bezeichnet werden kann. Alle bleireichen Rückstände sowie überhaupt alle ärmeren Schliche werden im Schachtofen verarbeitet.

Die Verarbeitung der gerösteten Bleierze vermittelst der letztgenannten Oefen wird bei den Erzen vieler Hütten, namentlich kieselsäurereicher,

mit anderen Schwefelmetallen verunreinigter, allein ausgeführt, so z. B. in Freiberg, Unterharz, Eifel. Die Construction der Oefen ist in neuerer Zeit vielfach verbessert worden, namentlich auch in sanitärer Beziehung, so dass die Erkrankungen an Bleivergiftung, der sogenannten Hüttenkatze, viel seltener geworden sind. Man wendet den Stolberger Ofen, Rachetteofen (S. 1231) und besonders mehrförmige Rundschachtöfen an, die sämmtlich Hochöfen von 6 bis 10 m Höhe sind. Die Figuren 244, 245 und 246 zeigen einen Rundschachtofen der Freiberger Hütten. Fig. 244 Verticalschnitt, Fig. 245 Horizontalschnitt durch die Düsen, Fig. 246 äussere Ansicht. *A* ist der Schacht, der durch die gusseisernen Säulen *C* getragen wird, *I* Schlackenrinne, aus welcher diese in den Schlackentopf *K* fliesst, *L* Stichöffnung für Blei und Stein nach *M*. Das Rösten geschieht bei diesem Processe möglichst vollständig, um Schwefel, Arsen, Antimon und Zink zu entfernen. Da Zink-, Blei- und Silbersulfat erst bei höherer Temperatur zersetzbar sind, so steigert man vielfach die Hitze bis zum Schmelzen oder wenigstens Zusammensintern der Masse (Schlackenrösten), damit schliesslich durch die vorhandene Kieselsäure die Schwefelsäure ausgetrieben wird. Bei kupferhaltigen Erzen muss ein schwächeres Rösten vorgenommen werden, um später das Kupfer in einem Stein zurückzuhalten. Als Röstapparate stückförmiger Erze benutzt man Haufen, Stadeln oder Schachtöfen, Kilns mit drehbaren Roststäben u. s. w., für pulverförmige Erze meist Flammenöfen, seltener Muffelöfen (Gerstenhöfer's Schüttofen, Setefeld's Röstofen). In dem schliesslich erhaltenen Röstgute ist das Blei in Form von Bleioxyd mit mehr oder weniger grossen

Fig. 244.

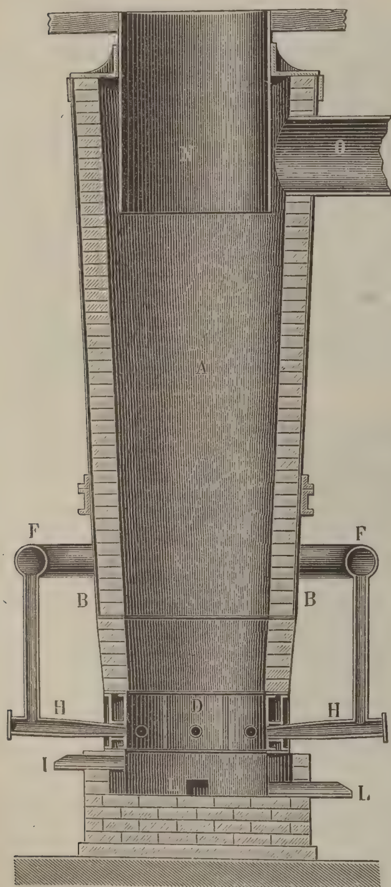
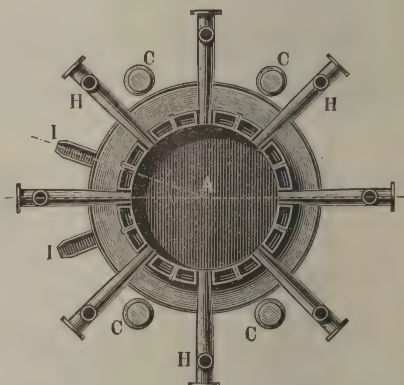
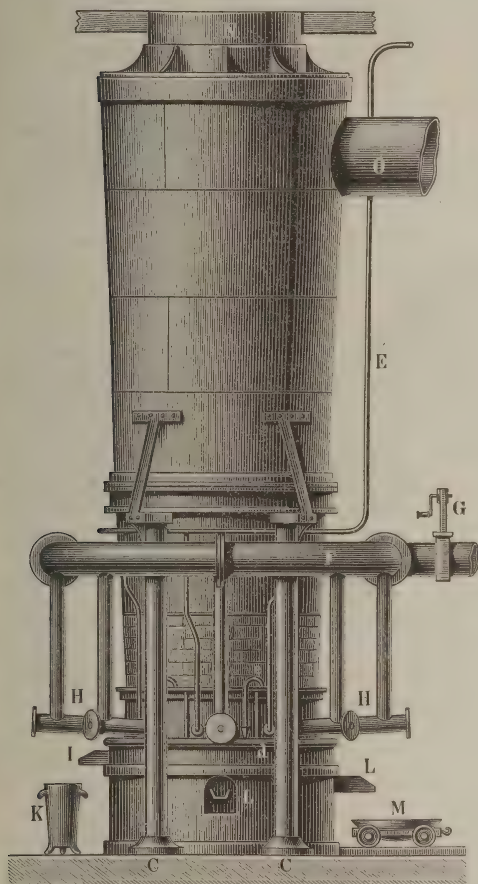


Fig. 245.



Mengen von Bleisulfat, Bleisilicat und unzersetzt gebliebenem Schwefelsilber sowie neben Eisenoxyd und Zinkoxyd und den verschiedenen erdigen Beimengungen der Erze enthalten. Bei dem Niederschmelzen in dem oben genannten Schachtofen strebt man nun dahin, das Blei möglichst vollständig metallisch abzuscheiden, die fremden Beimengungen dagegen zu verschlacken. Die Steinbildung soll hierbei durch vorhergegangene sorgfältige Abröstung möglichst vermieden werden, ist aber nur selten gänzlich zu umgehen. Die Art der Ausführung der Bleischmelze ist ganz ähnlich der bei der Niederschlagarbeit.

Fig. 246.

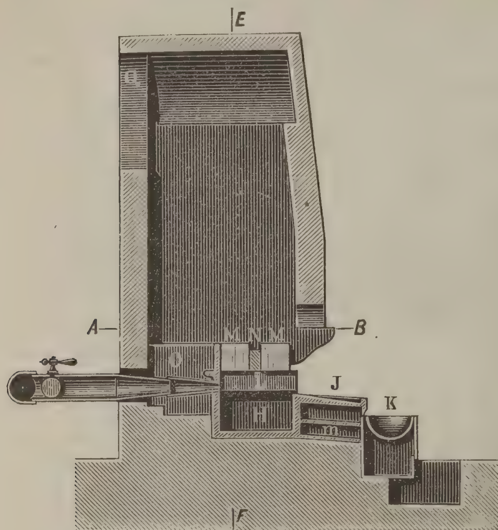


In einigen Hütten (*Keld Head Mining Company* bei Wesleydale, Nord-Yorkshire, *Rossie*, New-York, Südwest-Missouri), werden zur Verarbeitung der Bleierze Herdöfen angewandt. Es ist dies die einfachste und deshalb auch wohl ursprünglichste Methode, um im kleineren Betriebe mit wenig Mitteln Blei zu gewinnen. In einem niedrigen, von Mauerwerk oder eisernen Umfassungsmauern eingeschlossenen kleinen Gebläseofen werden die Erze mit Kohlen niedergeschmolzen, wodurch zunächst bei den oxydischen Erzen eine Reduction, bei dem Bleiglanze ein Röstreductionsprocess stattfindet, dann tritt unter dem Einflusse des Gebläsewindes Oxydation zu Bleioxyd und Bleisulfat ein, und zuletzt bildet sich durch Einwirkung des veränderten Theils der Beschickung auf den unveränderten Theil in bekannter Weise metallisches Blei. Fig. 247 (a. f. S.) zeigt den in der oben genannten englischen Hütte (Nord-Yorkshire) angewandten Herd, der wohl durch die Zeichnung verständlich ist.

Das auf dem einen oder dem anderen der beschriebenen Wege gewonnene Blei wird Werkblei genannt. Es enthält Silber, wenn dies in dem Bleiglanze enthalten war, und es finden sich darin auch noch bis einige Procente von den anderen Metallen, welche gleichfalls als Schwefelmetalle in oder mit dem Bleiglanze vorkamen, so namentlich Antimon,

Arsen, Kupfer, Eisen und Zink. Ist es so arm an Silber, dass die Abscheidung desselben nicht lohnt, und nicht rein genug, um sogleich als Handelswaare zu gehen, so wird es gereinigt, raffinirt. Der Reinigungsprocess besteht im Allgemeinen in einem Schmelzen bei Luftzutritt und Abnehmen der obenauf kommenden Krätze. In England geschieht das oxydirende Schmelzen in Flammenöfen, deren Herd von einer eisernen Pfanne gebildet wird. Sehr zweckmässig ist es, mit der in gewöhnlicher Weise ausgeführten Raffination ein- oder zweimaliges Polen mittelst Wasserdampf zu verbinden. Nachdem die Hauptmasse der Abstriche entfernt ist, wird ein an seinem einen Ende umgebogenes, am anderen Ende mit einem beweglichen Schlauche verbundenes eisernes Rohr, durch welches Wasserdampf hindurchgeht, in das Bleibad eingesenkt und letzteres damit 15 bis 20 Minuten lang gut umgerührt. Es bildet sich dann aufs Neue ein dunkler, stark zinn- und antimonhaltiger Abstrich, wahrscheinlich indem einerseits am Boden des geschmolzenen Bleis befindliche Unreinigkeiten durch den Wasserdampf emporgerissen werden, andererseits der Wasserdampf auch oxydirend auf die fremden Metalle wirkt.

Fig. 247.



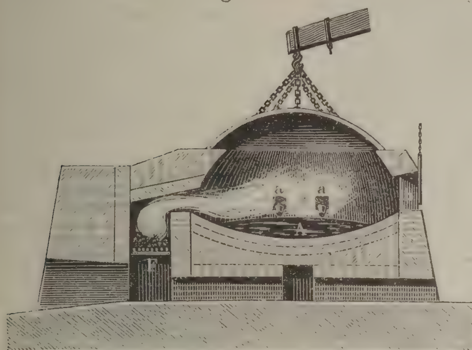
Das erhaltene gereinigte Blei (Kaufblei, Handelsblei) ist begreiflich nicht chemisch rein, jedoch wesentlich reiner als das nicht gepolte. Schädlich ist namentlich ein Gehalt an Antimon, Zink und Wismuth, da diese Metalle das Blei hart machen. In dem Kaufblei der Lautenthaler Hütte (1870) sind nach Hampe enthalten:

Antimon	0·0057	Proc.
Kupfer	0·0014	"
Eisen	0·0023	"
Zink	0·0008	"
Nickel	0·0007	"
Wismuth	0·0055	"

Die Gewinnung des Silbers aus dem Werkblei, wobei auch gleichzeitig die Abscheidung der anderen fremden Metalle erfolgt, wird durch einen Hüttenprocess bewerkstelligt, welcher das Abtreiben heisst. Dieser Process gründet sich auf die Eigenschaft des Silbers, beim Erhitzen an der Luft nicht oxydirt zu werden, und auf die des Bleis und der anderen Metalle, welche das Silber im Werkblei begleiten, dabei leicht oxydirt zu werden. Da nun das oxydirte Blei, das Bleioxyd, schmelzbar ist (Glätte)

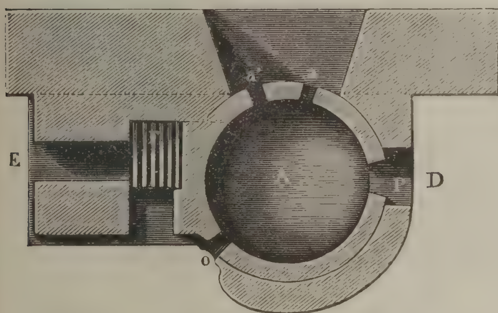
und beim Schmelzen die übrigen Metalloxyde auflöst, so lässt sich sehr leicht eine Trennung der oxydirten Metalle von den nicht oxydirbaren Metallen bewerkstelligen, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Fig. 248.



Die Operation des Abtreibens wird auf dem Treibherde ausgeführt, dessen Einrichtung sich aus den Figuren 248 und 249 ergibt. Der Treibherd ist ein Flammenofen mit rundem, kesselförmig vertieftem, porösem Herde *A*, aus Kalkmergel oder ausgelaugter Asche geschlagen, und einer beweglichen Kuppe *C* von Eisen, die im Inneren mit feuerfestem Thon ausgekleidet ist (Treibherd mit beweglicher Haube). *F* ist die Feuerung, von welcher ab die Flamme durch eine Oeffnung in der Seitenwand (dem Herdkranze) über den Herd schlägt; *P* die Eintragöffnung und zugleich die Oeffnung, aus welcher die Flamme zum grössten Theil vom Herde abzieht (Fuchs), *aa* sind zwei Oeffnungen für die Düsen eines Gebläses, *o* ist die Oeffnung zum Abfliessen der Glätte (Glättloch). Die Haube des Herdes ist beweglich (durch den Krahn *G* abhebbar), weil die poröse Herdsohle nach jedem Abtreiben erneuert werden muss.

Fig. 249.



Man schmilzt das Werkblei auf dem Herde ein und zieht von demselben dann eine schwer schmelzbare Haut ab, welche Schwefelblei, Antimon und andere fremde Metalle enthält, und welche der Abstrich genannt wird.

Nach Entfernung des Abstrichs erfolgt die Oxydation des Bleies und zuerst besonders auch die Oxydation der anderen sogenannten unedlen Metalle. Es bildet sich auf der Oberfläche des Metalles eine Schicht von geschmolzenem Bleioxyd (Bleiglätte), welche von dem Kupferoxyde und einigen anderen fremden Oxyden schwarz gefärbt erscheint und welche man, so lange sie diese dunkle Farbe besitzt, als zweiten Abstrich wegnimmt.

Sobald die helle Farbe der Glätte die erforderliche Reinheit derselben anzeigt, wird das Gebläse angelassen und nun ununterbrochen auf die Oberfläche des schmelzenden Metalles ein Luftstrom geleitet, was eine rasche Oxydation des Bleies zur Folge hat. Das flüssige Bleioxyd

sammelt sich am Rande des flüssigen Metalles, da dies mit convexer Oberfläche schmilzt, und bildet hier eine mehrere Linien dicke Schicht. Weil das geschmolzene Bleioxyd das darunter befindliche Blei vor der ferneren Oxydation schützen würde, so muss man dasselbe, in dem Maasse als es sich bildet, entfernen. Hierzu befindet sich in der Seitenwand des Herdes, in dem Herdkranze, ein Einschnitt, die *Glättgasse*, durch welche und das Glättloch das geschmolzene Oxyd, von dem Luftstrome nach denselben hingetrieben, abfliesst, wie es Fig. 250 zeigt. In dem Maasse, als das Niveau der schmelzenden Masse in dem Herde sinkt, wird die Glättgasse immer tiefer ausgeschnitten.

Wenn auf beschriebene Weise das Blei fast vollständig zu Bleioxyd oxydirt und das geschmolzene Bleioxyd, die Glätte, durch die Glättgasse abgeflossen oder von dem porösen Herde aufgesogen ist, so kann sich auf dem schmelzenden Metalle im Herde, welches dann zum grössten Theile

Fig. 250.

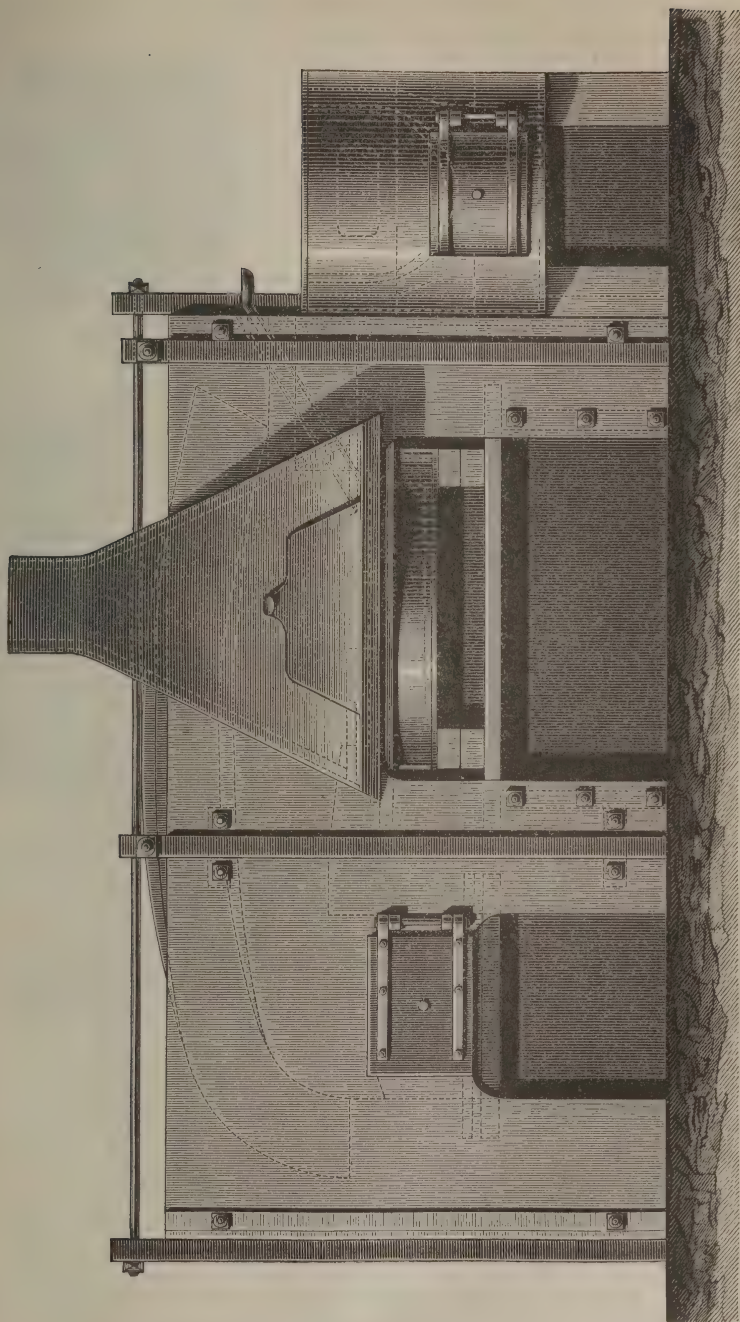


aus Silber besteht, nur noch ein äusserst dünnes Häutchen von geschmolzenem Bleioxyd bilden, was Ursache ist, dass die Oberfläche des Metalls Regenbogenfarben zeigt, und wenn endlich alles Blei entfernt ist, kommt die Oberfläche des Silbers vollkommen rein und glänzend zum Vorschein, das Silber *blickt* (Silberblick).

Die weitere Reinigung des so erhaltenen Silbers ist beim Silber besprochen worden. Die gewonnene reine Bleiglätte wird mit Kohle in einem niederen Schachtofen niedergeschmolzen (gefrischt) und so reines Blei, das *Frischblei*, aus derselben dargestellt, das in Mulden gegossen wird. Ein Theil dieser Glätte, und zwar besonders der sehr reine, wird auch unmittelbar in den Handel gebracht.

Die in der letzten Periode des Treibens fallende Glätte ist silberhaltig und liefert deshalb ein silberhaltiges Blei, das zum Abtreiben kommt. Der Abstrich und die unreine Glätte werden entweder wieder mit den Erzen oder für sich verschmolzen. Verschmilzt man sie für sich, so fällt ein antimonhaltiges Blei (das *Hartblei*), das für manche Zwecke unmittelbar benutzt werden kann. Ein Theil der Glätte zieht sich beim Abtreiben

Fig. 251.



in den porösen Herd hinein; der ausgebrochene Herd kommt deshalb ebenfalls mit den Erzen zur Verarbeitung.

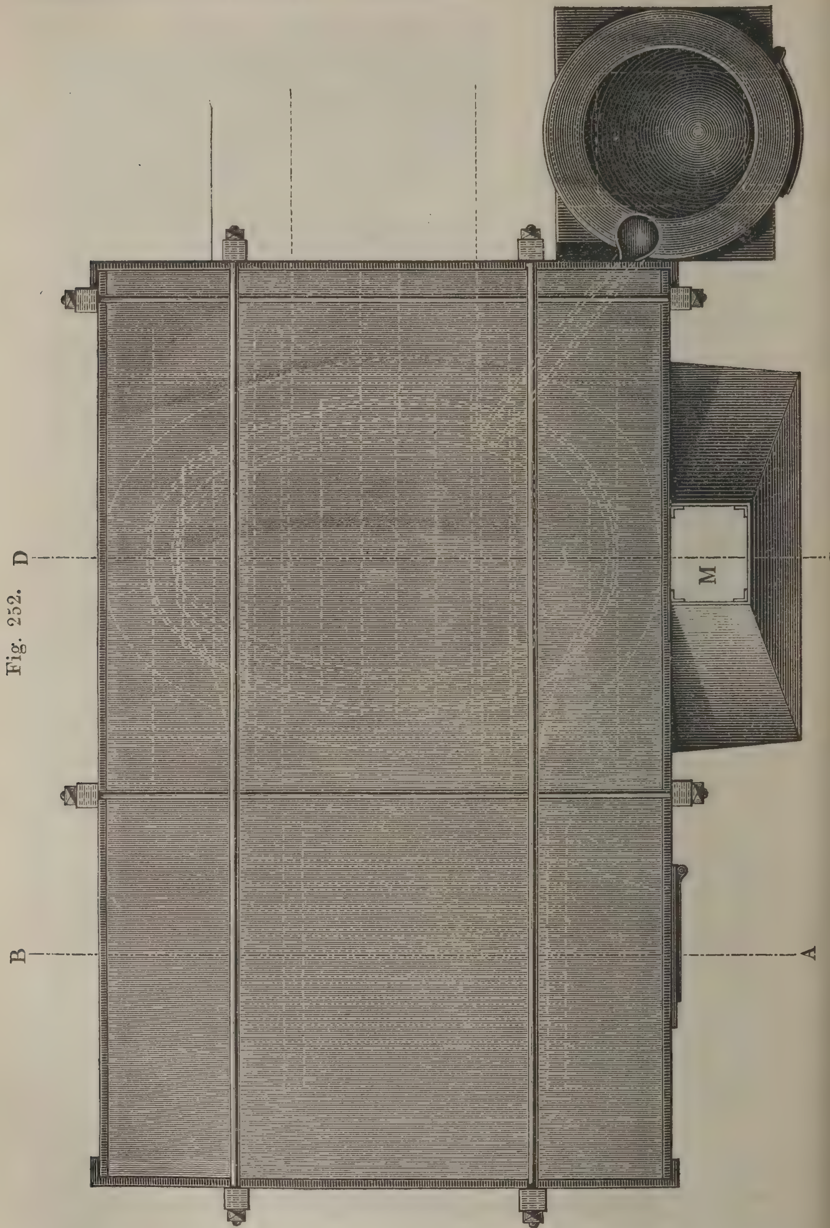
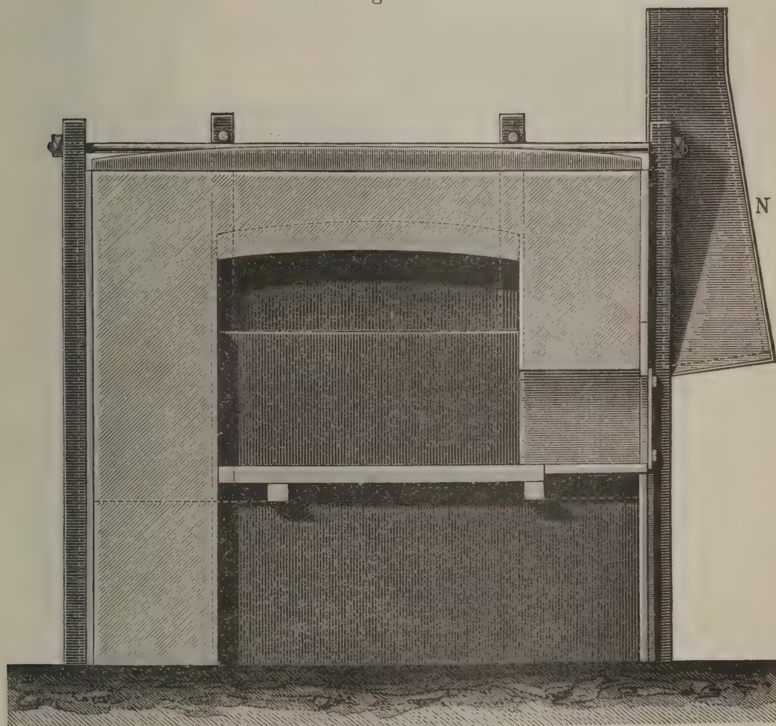


Fig. 252.

Einen in England angewandten Treibherd neuerer Construction zeigen die Figuren 251, 252, 253, 254 und 255. Die äussere Ansicht des Ofens

zeigt Fig. 251 (a. S. 1243), den Grundplan Fig. 252, während Fig. 253 die innere Ansicht nach *AB*, Fig. 254 (a. f. S.) dieselbe nach *CD* gibt. Die Capelle oder Cupelle, in England Test genannt, besteht aus einem ovalen schmiedeeisernen Rahmen *AA'*, Fig. 255 (a. S. 1247), dessen Boden aus fünf eben solchen, quer liegenden Stangen *a* gebildet wird, deren Enden im rechten Winkel aufrecht gebogen und an den Ring genietet sind. Dieses Gestell, das 1·5 m lang und 0·75 m breit ist, wird mit einem Teig gefüllt, welcher aus mit etwa 2·25 Proc. Perlasche gemischter und gesiebter Knochenasche ausgeknetet wird. Derselbe wird mit einem eisernen Schlägel festgeschlagen und dann eine Höhlung, wie sie die

Fig. 253.



Figuren zeigen, darin ausgeschnitten, so dass am Ende *E*, das die Brust genannt wird, eine dickere Schicht bleibt, durch welche ein rundes Loch *G* gebohrt wird, das mit dem Canal *G'* in Verbindung steht, durch welchen die geschmolzene Bleiglätte in den Wagen *I* abläuft. Die vollständig ausgetrocknete Cupelle wird durch eiserne Keile in dem Ofen befestigt, so dass die Flamme des Ofens über sie spielt, und die Verbrennungsproducte durch den Canal entweichen. Die Gebläseluft wird durch *M* eingeblasen, so dass in der Minute 5 bis 6 cbm eintreten und die Gase und der Rauch durch *N* entweichen. Die Cupelle wird allmälig bis zur Rothgluth erhitzt und das im Kessel geschmolzene Blei eingeschöpft, und so-

bald die Hitze bis zum Schmelzpunkte der Glätte gestiegen ist, wird auch das Gebläse angedreht; das Blei oxydirt sich und die gegen die Brust treibende geschmolzene Glätte läuft dort ab. Es wird nach und nach neues Blei aufgefüllt, bis der Silbergehalt bis zu einer gewissen Grenze gestiegen ist. Dieses silberreiche Blei wird in einer neuen Cupelle weiter

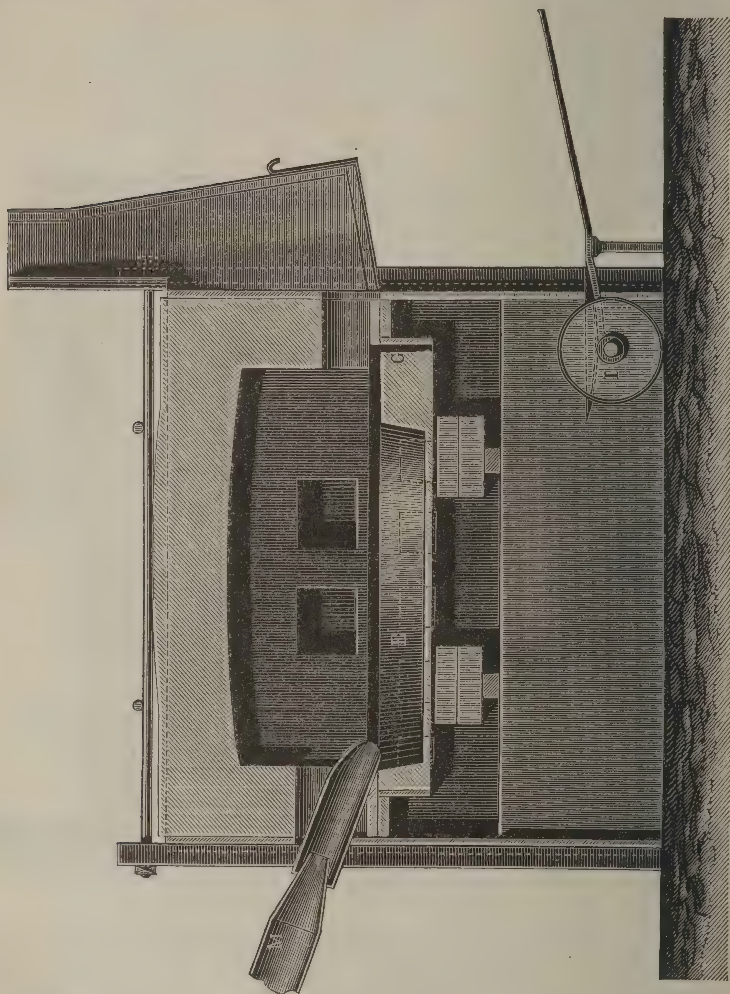


Fig. 254.

verarbeitet, um die sich bildende silberhaltige Glätte für sich zu sammeln. Bei diesem Verfahren tritt der Silberblick nicht ein [1]).

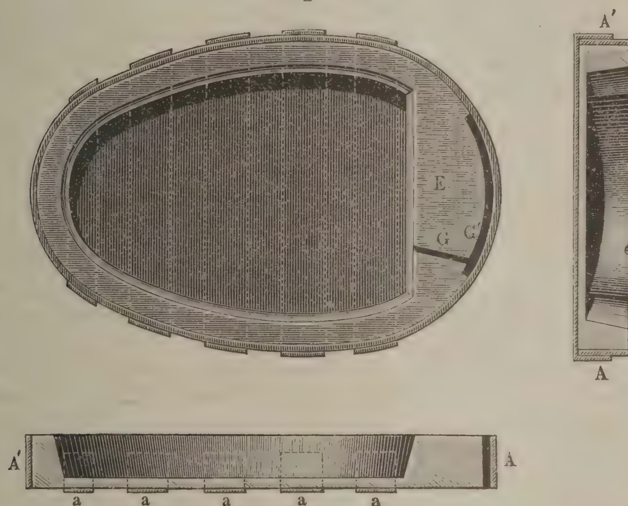
Es liegt auf der Hand, dass die Operation des Abtreibens nicht mehr lohnt, wenn der Silbergehalt des Werkbleis ein gewisses Minimum (0·1 Proc.) beträgt. Aus solchem silberarmen Werkblei lässt sich, nach dem Verfahren

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie 2, 280.

von Pattinson, ein silberreicheres, ohne beträchtlichen Kostenaufwand darstellen. Man schmilzt nämlich grosse Massen des Werkbleis in gusseisernen Kesseln und lässt langsam erkalten. Dabei findet eine Ausscheidung von Krystallen statt, welche mittelst eines Schaumlöffels herausgenommen werden können. Diese unvollständigen Krystalle sind fast reines Blei, oder doch Blei, welches sehr wenig Silber enthält, indem alles Silber in dem flüssigen Antheile der geschmolzenen Masse zurückbleibt, von dem es durch Abtreiben gewonnen wird.

Pattinson's Concentrationsmethode ist heut zu Tage an vielen Orten wieder aufgegeben, nicht wegen ihrer Mängel, sondern weil inzwischen ein anderes Verfahren sich vortheilhafter erwies. Dies ist die Zinkentsilberung, welche im Jahre 1842 von Karsten aufgefunden wurde. Karsten überzeugte sich, dass silberhaltiges Blei durch Zink fast vollständig entsilbert wird. Wie wir schon S. 18 gesehen, lassen sich Blei und

Fig. 255.



Zink nicht in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen, sondern geben zur Bildung von zwei Legirungen Anlass, eines bleihaltigen Zinks und eines zinkhaltigen Bleis, in denen das Zink resp. Blei höchstens 2 Proc. beträgt. Karsten stellte fest, dass die Entsilberung von Blei bei einem Gehalte bis zu 1·4 Tausendtheilen fast vollständig sei und durch 1·5 Proc. Zink vom Gewichte des Bleis erfolge, es gelang ihm jedoch nicht, eine genügende Trennung des Bleis von dem silberhaltigen Zink zu finden. Im Jahre 1850 liess sich A. Parkes, wahrscheinlich mit Karsten's Entdeckung unbekannt, das nämliche Princip patentiren. Nach Percy schöpfte man das silberhaltige Zink mittelst eines durchlöcherten Löffels, nachdem es fest geworden, von der Oberfläche des noch flüssigen Bleis, saigerte durch passendes Erhitzen einen Theil des darin enthaltenen Bleis ab und destillirte die Rückstände mit Kalk und Kohle in Röhren nach belgischer Methode, um das Zink zu entfernen. Es blieb dann bleihaltiges Silber zurück, da der Zinkschaum mechanisch viel Blei einschliesst, das

dann einem Abtreibeprocesse unterworfen wurde. Später suchte man das Zink durch Erhitzen mit Chlorblei (z. B. in Braubach am Rhein), mit Salzsäure (zu Call), mit Kochsalz (zu Commern), oder durch Stassfurter Abraumsalze (zu Clausthal) als flüchtiges resp. lösliches Chlorzink zu entfernen, aber erst die Anwendung des überhitzten Wasserdampfes durch Cordurié (1866) zur Oxydation resp. Entfernung des Zinks war ein erheblicher Fortschritt. Nachdem das silberhaltige Blei eingeschmolzen, das Zink eingetragen und die Bildung des silberhaltigen (bleireichen) Zinkschaumes sowie seine Abscheidung an der Oberfläche erfolgt ist, wird das noch flüssige Blei (Armblei) abgelassen. Jedes dieser Producte wird in geschlossenen Kesseln zum Rothglühen gebracht, worauf man überhitzten Wasserdampf in die glühende Masse eintreten lässt, welcher vom Zink zerlegt wird, so dass Wasserstoffgas und Zinkoxyd entstehen. Letzteres wird durch den Dampfstrom in Condensationsräume geführt und als Farbematerial verwerthet. Das silberhaltige Product wird abgetrieben, wobei man zugleich die als Zwischenproduct beim Zusammenschmelzen von Blei und Zink sich bildenden zink- und bleioxydreichen Massen hinzufügt (eintränkt). Die Analyse eines Zinkschaumes der Lautenthaler Hütte von Rammelsberg ergab:

Pb	91·05
Zn	5·21
Cu	3·50
Ag	0·238
	99·998.

Man behandelt das Blei auch wohl zuerst mit einer geringeren Menge Zink (0·16 Proc.), da sich dann in diesem vorwiegend etwas vorhandenes Gold und Kupfer lösen [1]).

Die Gesammtproduction des Bleis beträgt jährlich über 15 Millionen Kilogramm. Im Deutschen Reiche betrug dieselbe im Jahre 1878 79 482 Tonnen (neben 5046 Tonnen Kaufglätte und 167 659 kg Silber). Der bei Weitem grösste Theil derselben fällt den westlichen Provinzen zu, nämlich Rheinland und Westphalen mit den Werken der Eifel, von Stolberg und einigen kleineren Hütten im Siegenschen, sodann Hessen-Nassau mit den Werken zu Ems, Holzappel und Braubach. Von sämmtlichen Ländern Europas besitzt Spanien die grösste Production von Blei und Bleierzen. Nach den amtlichen statistischen Angaben förderte es im Jahre 1873 255 000 Tonnen Bleierze und erzeugte, indem seine Production seit 50 Jahren um das Fünffache stieg, 100 000 Tonnen Blei, wovon bezüglich 4661 Tonnen und 70 864 Tonnen exportirt wurden; die Production Spaniens betrug an Erzen das Doppelte der preussischen, das Dreifache der englischen, an Blei annähernd so viel wie in beiden genannten Ländern zusammen. Nach E. de Laveleye hat sich seitdem seine Production um circa 50 Proc. vermehrt und dürfte 150 000 Tonnen betragen. Eine sehr bedeutende Menge Blei wird auch von Nordamerika producirt. Es wurden dort schon um etwa die Mitte des 17. Jahrhunderts silberhaltige Bleierze verarbeitet, doch erst seit Mitte der Zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts

[1]) Hofmann, Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie **1**, 930.

machte sich ein lebhafter Aufschwung in der Bleiproduction bemerkbar, und im Laufe der letzten Jahrzehnte, mit dem Vordringen der Cultur nach dem Westen bis zum Stillen Ocean, trat eine so rapide Entwickelung der Montanindustrie ein, wie sie vorher noch zu keiner Zeit und in keinem Lande stattfand, die Ausbeutung Spaniens durch die Phönicier, die Carthager und Römer, oder die Amerikas nach der Entdeckung durch die Portugiesen und Spanier nicht ausgenommen. Die jährliche Production an Blei betrug im Jahre 1825 1281 Grosstonnen (à 1016 kg), im Jahre 1845 26 500 Grosstonnen, im Jahre 1875 53 000 Grosstonnen und im Jahre 1878 81 000 Grosstonnen. Hiernach hat Nordamerika die Productionsmenge Deutschlands bereits erreicht und nimmt unter sämmtlichen Blei producirenden Ländern den zweiten Platz unmittelbar nach Spanien ein [1]).

Ueber die Verarbeitung des Bleies mag hier noch das Folgende gesagt werden. Zur Anfertigung von Bleiblech, Bleitafeln giesst man bei möglichst niederer Temperatur geschmolzenes Blei auf feinkörnige Sandsteinplatten zu Platten, deren Grösse und Dicke durch aufgelegte Leisten von Holz oder Eisen bestimmt wird, und walzt dann diese Platten zwischen Walzen bis zur beliebigen Dicke aus. Bleifolie wird auch wohl, wie die Zinnfolie, mit einem Holzhammer ausgeschlagen. Die Chinesen sollen die Folie dadurch erhalten, dass sie geschmolzenes Blei auf einen geschliffenen, mit Papier überzogenen Stein ausgiessen und einen zweiten, ähnlichen Stein darauf drücken (über mit Zinn plattirte Bleifolie s. Zinn).

Bleiröhren ohne Naht wurden früher auf die Weise dargestellt, dass man in einer gusseisernen cylindrischen Form, in deren Mitte ein eiserner Dorn aufrecht stand, einen sehr dickwandigen Bleicylinder goss und diesen dann in einem Rund-Walzwerke über einem Dorne auswalzte. Jetzt bereitet man die Röhren in ähnlicher Weise wie die Macaroni, das heisst, man füllt einen gusseisernen Cylinder, der unten eine Oeffnung von dem Durchmesser der zu bildenden Röhren hat, in die, von einem Bügel gehalten, ein Dorn oder Kern von der Weite der Oeffnung der Röhre hineinragt, mit geschmolzenem Blei und drückt dies mittelst eines Stempels im Cylinder durch die ringförmige Oeffnung hindurch, wobei diese so kalt gehalten wird, dass das Blei erstarrt hervortritt.

Zur Darstellung von Schrot (Hagel) wird Blei mit einem Zusatze von Arsen angewandt. Man nimmt 0·3 bis 0·8 Proc. Arsen, weniger, wenn das Blei Hartblei (antimonhaltiges) ist, mehr, wenn es reines Blei ist. Die Fabrikation besteht im Wesentlichen darin, dass man geschmolzenes Blei in Tropfen eine bedeutende Höhe herunterfallen lässt; man hat dazu also entweder Thürme oder Schachte nöthig. Der Zusatz der geringen Menge Arsen macht, dass die Tropfen eine reiner sphärische Gestalt annehmen. Man schmilzt das Blei unter Zusatz von Arsen und schöpft es mittelst Löffeln in einen Durschschlag aus Eisenblech, in welchen man vorher die Haut des schmelzenden Bleies gedrückt hat, um eine Art Filtrum zu bilden. Das geschmolzene Blei dringt aus den Oeffnungen des Durchschlages in Tropfen hervor und diese fallen die Höhe hinab in ein mit Wasser halb gefülltes Gefäss. Da grössere Tropfen langsamer erstarren, so muss grobes Schrot eine grössere Höhe durchfallen als feines. Es versteht sich von selbst, dass man für die verschiedenen Nummern des Schrots Durch-

[1]) Stölzel, Metallurgie, S. 993.

schläge mit entsprechend grossen Oeffnungen anwendet. Die Tropfen nehmen nicht alle gleiche Grösse an, man findet deshalb in dem Wasserkasten Körner von verschiedener Grösse, welche durch Siebe sortirt werden. Um die nicht gehörig runden Körner zu sondern, bringt man das Schrot auf eine Tafel, welche ein wenig geneigt ist und welche in horizontaler Richtung hin und her bewegt wird; die völlig runden Körner laufen herab, die anderen nicht. Schliesslich werden die Körner geschliffen und geglättet, indem man sie mit Graphitpulver in eine Tonne bringt, die sich um ihre Axe dreht.

Thallium.

Literatur: Crookes, Chem. News **3**, 193, 303; **7**, 290; **8**, 159, 195, 219, 231 243, 255, 279; Ann. Chem. Pharm. **124**, 203; Chem. Soc. J. [2] **2**, 112; J. pr. Chem. **92**, 272. — Lamy, Compt. rend. **54**, 1255; Ann. Chem. Pharm. **124**, 215; Ann. chim. phys. [3] **67**, 385; [4] **5**, 410; J. pr. Chem. **88**, 392; Bull. soc. chim. [2] **11**, 210. — Lamy und Descloizeaux, Ann. chim. phys. [4] **17**, 310. — Böttger, J. pr. Chem. **89**, 378; **90**, 22, 145, 151; J. pr. Chem. **96**, 294. — Willm, Bull. soc. chim. **5**, 354; [2] **2**, 89; Ann. chim. phys. [4] **5**, 5. — Werther, J. pr. Chem. **91**, 385; **92**, 128, 351, 358; Bull. soc. chim. [2] **2**, 272; **3**, 58; J. pr. Chem. **104**, 178. — Hebberling, Ann. Chem. Pharm. **134**, 11. — Strecker, Ann. Chem. Pharm. **135**, 207. — Carstanjen, J. pr. Chem. **102**, 65 u. 129.

Zeichen Tl. — Atomgewicht = 204 (O = 16), 203·6 (H = 1).

Das Thallium gehört zu den Metallen, welche, wie das Caesium und Rubidium, durch die Spectralanalyse aufgefunden worden sind. Es wurde von Crookes im Anfange des Jahres 1861 im Selenschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz entdeckt, und von Lamy im Mai des folgenden Jahres für ein wahres Metall erklärt [1]). Es hat den Namen von der grünen Linie erhalten, welche seine Verbindungen im Spectrum zeigen; ϑαλλός, lat. *thallus*, bedeutet einen grünen Zweig.

Das Thallium kommt in der Natur nur in Verbindung mit anderen Elementen vor; obgleich es zu den ziemlich verbreiteten Metallen gehört, findet es sich dennoch fast nirgends in bedeutender Menge. Wir kennen nur ein seltenes Mineral, in welchem es einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht, den Crookesit aus Skrikerum in Smaland (Schweden). Dieser ist eine Selenverbindung von Kupfer, Thallium und Silber und enthält 16·27 bis 18·55 Proc. Thallium (Nordenskjöld [2]). Es findet sich das Thallium in geringer Menge in dem Berzelianit, einem aus Selenkupfer und Selensilber bestehenden Minerale, in manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen, sowie in einigen Zinkblenden. So ist es in dem Schwefelkiese von Theux, Namur, Philippeville, Alais, Nantes, in gewissen spanischen Kiesen, im Kies von Bolivia (Lamy [3]), sowie in dem von Meggen im Siegenschen (Carstanjen [4]) nachgewiesen worden. Schrötter [5]) hat in dem Lepidolith von Mähren und in dem Glimmer von Zinnwald, in beiden 0·006 Proc. des Metalls aufgefunden. Neben Kalium, Rubidium und Caesium findet sich das Thallium in Spuren als Thalliumchlorür in dem Badesalze von Nauheim und Orb und in dem Mutterlaugensalze der Soole von Dürrem-

---

[1]) Wegen der Priorität der Entdeckung hat zwischen Crookes und Lamy ein Streit stattgefunden, dessen Phasen in oben citirten Abhandlungen nachzusehen, kurz auch im Jahresber. d. Chem. 1862, S. 177, und 1863, S. 246 dargestellt worden sind. — [2]) Jahresber. d. Chem. 1867, 977. — [3]) Ebend. 1862, 178. — [4]) Ebend. 1867, 275. — [5]) Ebend. 1864, 245.

berg (Böttger[1]). Bischoff[2]) fand es in einem Braunsteine von unbekanntem Ursprunge. Da das Thallium beim Verbrennen der Kiese sich mit der schwefligen Säure verflüchtigt, so ist es in dem beim Rösten thalliumhaltiger Kiese behufs der Fabrikation von Schwefelsäure entstehenden Flugstaube enthalten, und aus demselben Grunde kommt es in dem sogenannten Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabriken, welche mit thalliumhaltigen Erzen arbeiten, z. B. in dem sogenannten Selenschlamme der Schwefelsäurefabrik von Oker und Tilkerode am Harze, vor. In beiden findet es sich in verhältnissmässig grosser Menge. Nach Böttger beträgt der Gehalt des aus dem Pyrite von Theux bei Spaa (Belgien) gewonnenen Flugstaubes an Thallium zwischen 0·5 und 0·75 Proc., der der Kiese von Meggen nach Carstanjen sogar 3·5 Proc., während der Flugstaub der Kiese von Ruhrort nach Gunning[3]) 1 Proc. reines Chlorthallium liefert. Röpper[4]) fand Spuren von Thallium in einem Flugstaube, welcher sich an den Siedekesseln amerikanischer Eisenwerke, welche schwefelkieshaltige Anthracite als Brennmaterial benutzten, abgesetzt hatte. Die aus thalliumhaltigen Materialien erhaltene Schwefelsäure ist oft thalliumhaltig (Böttger), ja sogar in die mit Hülfe einer solchen Säure dargestellte Salzsäure kann das Thallium übergehen (Crookes). Gewiss ein interessantes Beispiel dafür, wohin schliesslich das Thallium der ursprünglichen Materialien gelangen kann! Auch in dem aus spanischen Kiesen gewonnenen Rohschwefel, im Schwefel von Lipari (Crookes), im käuflichen Wismuth (Herapath), sowie im käuflichen Tellur (Werther) und im Schwefelcadmium des Handels (Crookes) ist das Metall nachgewiesen worden. Sehr reich an Thallium ist eine aus den Rammelsberger Kiesen gewonnene Lauge, welche man auf dem Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar versiedet (Bunsen[5]).

Verarbeitung der thalliumhaltigen Materialien auf reines Thalliumsalz und Thallium.

Zur Gewinnung des Thalliums eignen sich natürlich vorzugsweise diejenigen Materialien, welche durch einen verhältnissmässig grossen Gehalt an Thallium ausgezeichnet sind, also der Schlamm aus der Vorkammer der mit thalliumhaltigen Materialien arbeitenden Schwefelsäurefabriken und der Flugstaub derselben, sowie namentlich die aus den Rammelsberger Erzen gewonnene Zinkvitriollauge. Weniger lohnend ist die Darstellung des Thalliums aus den Erzen selbst, wegen des geringen Gehaltes derselben an Thallium, und der aus der Verarbeitung der Erze erwachsenden grösseren Kosten.

Der Schlamm der Bleikammern besteht bekanntlich aus dem beim Rösten (Verbrennen) der Erze mechanisch übergerissenen Erzstaube, den verflüchtigten, leicht verdichtbaren Stoffen und den durch Einwirkung der schwefligen Säure und Schwefelsäure [unter Umständen auch der Salpeter-

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1863, 245; vergl. auch S. 394 des zweiten Bandes dieses Lehrbuches. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 375. — [3]) Jahresber. d. Chem. 1868, 247. — [4]) Ebend. 246. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 108.

säure — falls nämlich die Röstproducte mit Salpetersäure gemengt in die Vorkammer treten (1. Abth., S. 664) —] auf diese entstandenen Producten, alles durchtränkt von Schwefelsäure. Seine gewöhnlichen Bestandtheile sind Schwefel, Selen, Quecksilber und Salze desselben, arsenige Säure, Arsensäure, Antimonoxyd und Sulfate von Bleioxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kupferoxyd. Auch die Schwefelsäuresalze von Zinkoxyd, Cadmiumoxyd und Kalk können in ihm enthalten sein. Der Flugstaub, welcher sich in den von dem Röstofen zu der Vorkammer führenden Canälen ablagert, hat, abgesehen von seinem geringeren Gehalte an freier Schwefelsäure, eine ähnliche Zusammensetzung, wie der Schlamm (1. Abth., Seite 686).

Um die Methoden, welche zur Gewinnung des Thalliums aus thalliumhaltigen Materialien, z. B. aus dem Bleikammerschlamme und dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken angewandt werden, verstehen zu können, muss man wissen, dass das Thallium mit Sauerstoff zwei basische Oxyde eingeht, das Thalliumoxydul, Tl_2O und das Thalliumoxyd, Tl_2O_3, von welchen das erstere sich in Wasser als Hydrat leicht löst und mit den meisten Sauerstoffsäuren leicht lösliche Salze bildet, dass aber die dem Oxydul entsprechende Chlorverbindung, das Thalliumchlorür, $TlCl$, in Wasser schwer löslich ist. Man kann daher aus der wässerigen Lösung des Thalliumoxyduls oder eines Thalliumoxydulsalzes durch Zusatz von Salzsäure das Thallium als Thalliumchlorür niederschlagen. Kommt in der Thalliumoxydulsalzlösung gleichzeitig Bleisalz vor, so fällt mit dem Thalliumchlorür Chlorblei nieder. Behandelt man das Gemenge beider Chloride mit Schwefelsäure, so werden die Chloride in Sulfate umgewandelt, von welchen das Bleisulfat in Wasser unlöslich ist, während Thalliumsulfat sich löst. In einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden wässerigen Lösung kann bei der Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleis kein Bleisalz enthalten sein. Noch schwerer löslich, als das Thalliumchlorür, ist das Thalliumjodür, welches durch Fällung einer Thalliumoxydulsalzlösung mittelst Jodkalium entsteht. Aus sauren Lösungen von Thalliumoxydulsalzen wird das Thallium durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Es können daher diejenigen Metalle, welche aus den sauren Lösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, mittelst Schwefelwasserstoff von dem Thallium geschieden werden. Ist neben Thalliumsalz arsenige Säure oder Arsensäure vorhanden, so fällt mit dem Schwefelarsen gleichzeitig Schwefelthallium nieder. Aus alkalischen Lösungen wird das Thallium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium niedergeschlagen. Das Thalliumsulfür, Tl_2S, ist in überschüssigem Schwefelammonium, sowie in anderen Schwefelalkalimetallen und auch in Cyankalium unlöslich. Zink scheidet aus den Thalliumoxydulsalzlösungen das Thallium ab, indem gleichzeitig ein entsprechendes Zinksalz gebildet wird. Das Thalliumoxyd, Tl_2O_3, sowie das durch Einwirkung von Wasser daraus entstehende Hydroxyd sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in mässig verdünnten Säuren zu Thalliumoxydsalzen auf. Diese Salze sind meistens sehr wenig beständig, die meisten derselben werden schon durch Wasser unter Abscheidung von Oxydhydrat zerlegt. Das dem Thalliumoxyd entsprechende Chlorid (auch das Jodid) ist in Wasser löslich, deshalb werden Thalliumoxydsalzlösungen durch Salzsäure nicht gefällt. Durch reducirende Substanzen, z. B. durch schweflige Säure werden die Thalliumoxydsalze zu

Oxydulsalzen reducirt, aus welchen dann durch Salzsäure Thalliumchlorür gefällt werden kann. Zink verhält sich gegen die Oxydsalze wie gegen die Oxydulsalze.

In dem Bleikammerschlamme und in dem Flugstaube kommt das Thallium meistens als Oxydul oder Oxydulsalz vor, die Menge des Oxyds oder des Oxydsalzes ist selten beachtenswerth. Aber auch in Form von anderen Verbindungen muss das Thallium in den Materialien enthalten sein, denn durch Behandlung mit den gewöhnlichen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure kann jenen nicht immer alles Thallium entzogen werden. Eine weitere Behandlung des mit jenen Säuren behandelten Materials zur völligen Extraction des Thalliums, z. B. mit Königswasser, unterbleibt aber meistens als zu wenig lohnend.

Im Folgenden soll nunmehr das Specielle der Gewinnung des Thalliums erörtert werden.

Nach Crookes[1]) stellt man das Thallium aus dem Bleikammerschlamme in folgender Weise dar. Man erhitzt denselben mit dem vierbis sechsfachen Gewichte Wassers zum Sieden, fügt hierauf zur Neutralisation der freien Säure Bleiglätte bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction hinzu, kocht eine Zeit lang, trennt dann die Lösung vom Ungelösten, und vermischt sie, nachdem sie erkaltet ist, mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss. Hierdurch scheidet sich, namentlich leicht, wenn man die Flüssigkeit tüchtig schüttelt (Carstanjen), der grösste Theil[2]) des Thalliums als Thalliumchlorür, verunreinigt durch die Chloride von Blei, auch wohl Quecksilber, ab[3]). Nachdem man den Niederschlag gesammelt und mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und abgepresst hat, wird er durch Erwärmen mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, schliesslich bis zur vollständigen Verjagung der überschüssigen Säure, in Sulfat übergeführt, dieses mit der 25fachen Menge Wassers übergossen, die entstehende Lösung zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Blei und Quecksilber mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat von den ausgeschiedenen Schwefelmetallen zur Krystallisation eingedunstet. Man erhält so schön krystallisirendes schwefelsaures Thalliumoxydul (Thallosulfat). Stellt man in die neutrale Lösung des Sulfats eine Stange reinen Zinks hinein, so scheidet sich an derselben unter gleichzeitiger Entstehung von schwefelsaurem Zink das Thallium in Gestalt einer schwammigen Masse oder breiter Blättchen oder glänzender, spitzer Nadeln ab.

Fast genau auf dieselbe Weise, nur ohne Zusatz von Bleiglätte, stellen Crookes[4]) und auch Carstanjen[5]) aus dem Flugstaube Thalliumsulfat und aus diesem metallisches Thallium dar. Sie fällen aus der durch Auslaugen des Staubes mit heissem Wasser erhaltenen Lösung durch Salzsäure unreines Thalliumchlorür, führen dieses in Sulfat über, fällen, wenn nöthig, aus der Lösung desselben nochmals Chlorür, erhalten aus diesem durch Einwirkung von Schwefelsäure reines Sulfat und redu-

---

[1]) Jahresber. 1862, 179. — [2]) In der verhältnissmässig specifisch schweren Lösung des Staubes, bei Gegenwart reichlicher Mengen von Eisenoxydsalzen und überschüssiger Salzsäure ist das in reinem Wasser erheblich lösliche Thalliumchlorür so gut wie unlöslich. — [3]) Nach Gunning enthält das so gefällte rohe Thalliumchlorür stets kleine Mengen von mechanisch mit niedergerissenem arsensaurem Thalliumoxyd. — [4]) Chem. Centralbl. 1864, 401. — [5]) J. pr. Chem. **102**, 71.

ciren dieses mittelst Zink. Wöhler[1]) kocht den Flugstaub mit schwefelsäurehaltigem Wasser wiederholt aus und fällt aus der Lösung, ohne sie vorher durch Eindampfen zu concentriren (um die Ausscheidung von arseniger Säure zu vermeiden), das Thallium als Chlorür, dieses führt er in neutrales Sulfat über und reducirt aus der neutralen Lösung desselben das Thallium auf elektrolytischem Wege. Zu dem Zwecke hängt er in die Thalliumlösung ein unten mit Blase überbundenes kurzes weites Glasrohr, welches er bis zum Niveau der äusseren Lösung mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser füllt; in dieses taucht eine Zinkplatte, welche oben mit einem Platin- oder Kupferdrahte in Verbindung gebracht ist, welcher seinerseits in die Thalliumlösung eintaucht. Die Reduction beginnt sogleich und nach einigen Tagen hat sich alles Thallium an dem Drahte in Form von schönen Krystallblättchen abgeschieden. Das bei möglichstem Abschlusse der Luft abgewaschene, zwischen Papier abgepresste und dann rasch getrocknete Metall schmilzt er in einem Porzellantiegel zu einem Regulus zusammen. Die Abscheidung des Thalliums auf elektrolytischem Wege ist nach Wöhler der Abscheidung durch käufliches Zink vorzuziehen, da dieses meist Blei enthält und das durch ein solches Zink abgeschiedene Thallium durch Blei verunreinigt ist. Carstanjen findet es zweckmässig, das durch Zink gefällte Metall zuerst unter Wasser zu einer zusammenhängenden Masse zu kneten, dann letztere auf dem Ambos unter dem Hammer zu dichten Würfeln zu vereinigen und diese wohl abgetrocknet ohne Zusatz eines Flussmittels einzuschmelzen. Die geringe Menge des dabei sich bildenden Thalliumoxyduls soll etwa vorhandene metallische Verunreinigungen vollkommen entfernen.

Anstatt aus dem wässerigen Auszuge des Flugstaubes das Thallium mittelst Salzsäure auszufällen, kann man dasselbe auch durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zu der kochenden Lösung bis zur Bildung eines mennigrothen Niederschlages als Thalliumsulfür abscheiden, dieses von dem gleichzeitig abgeschiedenen Schwefelarsen und Schwefel[2]) durch Behandlung mit einer heissen Lösung von Aetznatron oder käuflichem Cyankalium — wodurch Schwefel und Schwefelarsen aufgelöst werden — befreien, in mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefelsäure auflösen und im Uebrigen, wie oben, verfahren. Reines Thalliumsulfür erhält man auch, wenn man den zuvor in der Siedhitze mit einer hinreichenden Menge von schwefliger Säure behandelten, dann wieder völlig erkalteten und filtrirten Auszug mit einer Lösung von Jodkalium versetzt, so lange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser besteht aus Thalliumjodür. Ein Ueberschuss des Fällungsmittelst ist zweckmässig, da in diesem die Jodverbindung unlöslicher ist. Vertheilt man das Jodthallium in ätzkalihaltigem Wasser, und leitet durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoff, so wird das Thalliumjodür unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium in Thalliumsulfür umgewandelt (Böttger[3]).

Werther[4]) kocht den Staub wiederholt mit Sodalösung aus, fällt die Lösung mit überschüssigem Schwefelammonium, löst den Niederschlag in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, dampft ein und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **142**, 263. — [2]) Der Niederschlag ist nach Gunning eine lose Verbindung von Schwefelarsen mit Schwefelthallium (siehe unten). — [3]) Jahresber. f. Chem. 1863, 248. — [4]) J. pr. Chem. **91**, 385.

fällt aus der ammoniakalischen Lösung des zurückbleibenden Thalliumsulfats das Thallium mittelst Jodkalium als Jodür, welches er wäscht, trocknet und durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt.

Ganz abweichend von den beschriebenen Methoden ist die, welche Gunning[1]) zur Gewinnung des Thalliums aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabrik von Ruhrort angewandt hat. Da dieser einen grossen Theil des Thalliums als Oxyd enthält, so lässt sich demselben durch Behandlung mit Wasser nur ein Theil des vorhandenen Thalliums entziehen. Um aus dem Flugstaube den ganzen Thalliumgehalt zu gewinnen, behandelt man denselben zweimal mit einer Mischung von Knochenasche, Schwefelsäure und Wasser in der Würme, colirt und fällt aus der Lösung, in welcher die beiden Thalliumoxyde vorwiegend an Phosphorsäure gebunden enthalten sind, das als Oxydulsalz vorhandene durch Salzsäure als Chlorür; den Rest des Thalliums, welcher in dem Filtrate von dem Chlorür sich namentlich in Form von Oxydsalzen befindet, gewinnt man als Thalliumjodür, indem man das Filtrat mit schwefligsaurem Natrium versetzt, theilweise durch kohlensaures Natrium neutralisirt und mittelst Jodkalium fällt.

Zur Darstellung reiner Thalliumsalze aus dem rohen Chlorür verfährt man nach Gunning in folgender Weise. Man trägt dasselbe nach und nach in eine Lösung von kohlensaurem Natrium ein, und leitet in die Flüssigkeit, indem man dafür Sorge trägt, dass sie stets alkalisch bleibt, einen Strom Chlorgas hinein. Hierdurch wird das Thalliumchlorür rasch und völlig in braunes Thalliumoxyd umgewandelt. Dieses wird nunmehr mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Einleiten von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Thalliumoxydul reducirt. Die Lösung gibt beim Verdunsten reine Krystalle des Salzes. Sollte das Thalliumchlorür Chlorblei enthalten haben, so wird dieses durch die Behandlung mit Chlor in Bleisuperoxyd und letzteres wiederum durch die Einwirkung der schwefligen Säure in schwefelsaures Blei, welches nicht in Lösung geht, umgewandelt. Etwa in dem rohen Chlorür enthaltenes arsensaures Thalliumoxyd wird bei der Behandlung mit kohlensaurem Natrium und Chlor in sich lösendes arsensaures Natrium und Thalliumoxyd zerlegt.

F. Stolba[2]) scheidet das Thallium aus dem Flugstaube in Form von Thalliumalaun aus. Der Flugstaub wird vermittelst eines groben Siebes zunächst von den beigemengten Ziegel-, Mörtel- und Thonstücken gesondert und partienweise mit Wasser ausgekocht, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen (das Waschwasser dient nach dem Ansäuern zum Auskochen einer frischen Partie) wird die Flüssigkeit in flachen Schalen bis zum Krystallisationspunkte eingedampft, wobei sich beim Erkalten schöne, röthlich gefärbte Krystalle von Thallium-Thonerde-Eisenalaun absetzen. Die Mutterlauge, mit etwas schwefelsaurer Thonerde versetzt, liefert beim Eindampfen noch mehr derselben. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ist der Alaun so rein, dass man mit Zink reines Thallium abscheiden kann. Auch die Reinigung des rohen Thalliumchlorürs durch Ueberführen in Alaun ist nach Stolba vortheilhaft.

---

[1]) J. pr. Chem. 105, 343; Jahresber. f. Chem. 1868, 247. — [2]) Bericht der Königl. Böhm. Ges. d. Wissensch. vom 7. Nov. 1873.

Das Chlorür wird dazu mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und aus diesem durch Zusatz von Aluminiumsulfat Thalliumalaun erhalten.

Ein ganz ausgezeichnetes Material zur Gewinnung von Thallium ist, wie schon erwähnt wurde, die auf dem grossen Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar am Unterharz zur Versiedung kommende Zinkvitriollauge, welche man aus Rammelsberger Erzen gewinnt. Sie enthält ausser Chlorthallium (0·05 Proc. bei einem specifischen Gewichte der Lauge von 1·441), namentlich die Sulfate von Zinkoxyd und Manganoxydul, neben kleinen Mengen der Schwefelsäuresalze von Kali, Natron, Cadmiumoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und anderen Basen.

Man gewinnt nach Bunsen[1]) aus dieser Lauge das Thallium auf folgende Weise. Man stellt in dieselbe Zinkbleche hinein, wodurch das Thallium neben Cadmium und Kupfer ausgefällt wird. Aus einem Cubikmeter Lauge erhält man so in wenigen Tagen für 7·4 kg aufgelösten Zinks 6·4 kg eines schwammigen Niederschlages, welcher ausser etwas Zink und Blei

4·2 kg Cadmium
1·6 „ Kupfer
0·6 „ Thallium

enthält. Man wäscht diesen auf einem wollenen Spitzbeutel mit Wasser rasch aus und digerirt ihn dann mit Wasser, welchem man von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure hinzufügt, wodurch sich Cadmium und Thallium unter Zurücklassung des Kupfers lösen. Aus der Lösung der beiden Sulfate fällt Salzsäure oder Jodkalium nur das Thallium als Chlorür resp. Jodür.

Auf dieselbe Weise aus den Auszügen des Flugstaubes und des Kammerschlammes der Schwefelsäurefabriken das Thallium mittelst Zink zu fällen, kann wegen der grossen Menge von Arsenwasserstoff, welcher sich in Folge des Arsengehaltes derselben entwickelt und weil ein stark durch Arsen verunreinigtes Thallium resultirt, nicht empfohlen werden.

Weit weniger lohnend, bei weitem umständlicher und deshalb viel kostspieliger ist die Darstellung des Thalliums direct aus den Erzen.

Zur Darstellung des Thalliums aus Kiesen kann man in folgender Weise operiren.

Man löst dieselben in fein gepulvertem Zustande in starker Salzsäure unter zeitweisem Zusatze von Salpetersäure möglichst vollständig auf, dampft die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung, wenn nöthig, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure nicht ganz bis zur teigigen Consistenz ein, fügt dann Wasser hinzu, erwärmt, filtrirt und macht die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium deutlich alkalisch. Hierauf versetzt man dieselbe mit einem Ueberschusse von Cyankalium und erhitzt eine Zeit lang mässig, wodurch Blei und Wismuth ausgeschieden werden. In das Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff ein; Thallium, Cadmium und Quecksilber werden ausgeschieden, in Lösung bleiben Kupfer, Arsen und Antimon. Der Niederschlag wird zur Entfernung des Schwefelcadmiums mit verdünnter warmer Schwefelsäure behandelt, dann mit verdünnter Salpetersäure übergossen, wodurch Schwefelthallium gelöst wird, während Schwefelquecksilber unge-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 108.

löst bleibt. Aus der Lösung des Thalliumnitrats scheidet man das Thallium durch reines Zink ab (Crookes[1]). Man kann auch die Erze in eisernen Retorten destilliren und das dabei Uebergegangene — Schwefel und Schwefelmetall — mit Aetznatron kochen, wodurch ein Gemenge von Schwefelkupfer, Schwefelthallium und Schwefeleisen zurückbleibt, aus welchem man das Thallium nach einer der oben erwähnten Methoden isolirt (Crookes[2]).

Das Metall.

Von der Darstellung des Metalls ist bereits im Vorigen die Rede gewesen. Es lässt sich aus dem in Wasser gelösten Thalliumoxydulsulfat, aber auch aus anderen Salzen, z. B. dem salpetersauren Thalliumoxydul, durch reines Zink (auch durch Aluminium) oder durch Elektrolyse abscheiden und durch Erhitzen in Wasserstoff oder unter Cyankalium in compacten Massen erhalten (Crookes, Lamy). Auch durch Schmelzen des Chlorürs und des Jodürs mit Cyankalium oder schwarzem Fluss[3]) erhält man metallisches Thallium (s. oben Werther), ebenso durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali und Kohle [20 Thle. TlCl, 8 Thle. trockne Soda, 1 Thl. Kienruss (Wöhler[4])]. Nach Carstanjen kann man leicht völlig reines Metall dadurch darstellen, dass man das mittelst Zink reducirte Thallium mit der Hand unter Wasser vereinigt, dann auf einem Ambos zu festen Massen vereinigt und diese ohne irgend welchen Zusatz in kleinen Porzellantiegeln schmilzt (S. 1255). Sehr bequem lässt sich auch metallisches Thallium durch Erhitzen von oxalsaurem Thalliumoxydul in einer Glasröhre darstellen (Willm[5]). Erhitzt man kohlensaures Thalliumoxydul mit Kohle, so wird dieses ebenfalls zu Metall reducirt (Lamy). Schwierig lassen sich die Oxyde durch Wasserstoff reduciren.

Das durch Zink oder durch Elektrolyse aus der Lösung eines Thalliumsalzes abgeschiedene Metall bildet entweder mit einzelnen Blättern gemischte Nadeln oder ausschliesslich breite, stark glänzende Blätter; das zu compacten Massen zusammengeschmolzene Metall ist krystallinisch. Beim Biegen desselben wird ein Geschrei, ähnlich wie beim Zinn hörbar. In seiner Farbe gleicht es am meisten dem Zinn und Cadmium. Das völlig reine geschmolzene Metall hat den Glanz des Quecksilbers. Ebenso erscheint es auf der frischen Schnittfläche spiegelblank. Es ist so weich, dass es durch den Nagel Eindrücke annimmt, sich mit dem Messer mit Leichtigkeit schneiden lässt und sogar von Blei geritzt wird. Auf dem Papiere erzeugt es einen bläulichen Strich mit gelblichem Reflex. Dieser Strich verschwindet nach einiger Zeit in Folge der Bildung von kohlensaurem Thalliumoxydul. Seine Elasticität ist ebenso gering, als die des Bleis, seine Tragkraft geringer, es lässt sich jedoch zu dünnen

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1862, 178. — [2]) J. pr. Chem. **92**, 274. In Bezug auf die Darstellung des Thalliums aus Lepidolith vergl. Schrötter, Jahresber. 1864, 186 und 246, aus Nauheimer Mutterlaugensalz: Böttger, J. pr. Chem. **91**, 126. — [3]) D. i. die durch Verpuffung von 2 bis 3 Thln. Weinstein mit 1 Thl. Salpeter entstehende, kohlensaures Kalium enthaltende Kohle. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 74. — [5]) Ann. chim. phys. [4] **5**, 5; Zeitschr. Chem. 1865, 488.

Blechen auswalzen und zu feinem Draht ausziehen. Das specifische Gewicht desselben ist etwas grösser als das des Bleis, nach Lamy 11·86, nach de la Rive 11·853 (Wasser von 11° als Einheit genommen), das des gehämmerten oder zu Draht ausgezogenen ist etwas grösser, nach Crookes 11·88 resp. 11·91. Der lineare Ausdehnungscoefficient ist bei 40° = 0·00003021, der bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmillionteln = 11·41 und die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100° = 0·003135 (Fizeau[1]). Der Schmelzpunkt liegt bei 290° C. (Lamy), nach Crookes schmilzt es schon bei 285° C., es siedet in der Weissglühhitze und lässt sich im Wasserstoffstrome destilliren. An der Luft erhitzt, wird es leicht oxydirt unter Bildung eines röthlichen oder violetten Dampfes und Auftreten eines eigenthümlichen Geruches. Es ist wie Wismuth diamagnetisch und ein schlechter Leiter der Wärme und Elektricität. An der Luft läuft das Thallium rasch an, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht überzieht; legt man das so oxydirte Metall in Wasser, so wird es sofort wieder blank, indem die Oxydschicht aufgelöst wird. Man bewahrt es in destillirtem Wasser, oder am besten in einer gesättigten Auflösung von reinem oder kohlensaurem Thalliumoxydul auf. In diesen Lösungen bleibt es unverändert und zeigt selbst nach Monaten noch seinen ursprünglichen Glanz (Carstanjen). Das Thallium zersetzt das Wasser selbst bei Siedhitze nicht, erst bei Rothgluth zerlegt es dasselbe; lässt man es aber in dem Zustande, in welchem man es durch Ausfällung aus einer Salzlösung mittelst Zink erhält, an der Luft mit Wasser in Berührung, so löst es sich bald auf, indem Thalliumoxydulhydrat entsteht, welches schliesslich in kohlensaures Salz übergeht. In verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure ist es leicht unter Wasserstoffentwickelung, in Salzsäure nur schwierig löslich. In Sauerstoffgas verbrennt es über 300° C. mit lebhaftem Glanze. Es verbindet sich direct mit Chlor, Jod, Brom, Phosphor, Schwefel, Selen, und schlägt aus Kupfer-, Silber-, Gold-, Quecksilber- und Bleisalzlösungen die Metalle nieder (Reid).

Die specifische Wärme des Metalls ist von Regnault zu 0·03355 gefunden worden, welche Zahl, mit dem Atomgewichte multiplicirt, die Zahl 6·84 ergibt. Diese Zahl ist nahezu ebenso gross, als die bei den Alkalimetallen als Product der specifischen Wärme und der Atomgewichte sich ergebende[2]).

Das Thallium gehört zu denjenigen Metallen, welche eine wechselnde Valenz zeigen; in dem Thalliumoxydul, dem Thalliumsulfür, dem Thalliumchlorür u. a. m. ist es einwerthig, monovalent, in dem Thalliumoxyd, dem Thalliumchlorid u. a. m. ist es hingegen dreiwerthig, trivalent (s. unten).

Der chemische Charakter des Thalliums ist ein so eigenthümlicher, dass es schwer mit einem anderen Metalle verglichen werden kann, und dass vielfach über die Stellung desselben in den üblichen Systemen gestritten ist. Während nämlich das Thallium in mancher Hinsicht den entschiedenen Charakter der Alkalimetalle besitzt und von diesen am meisten dem Kalium gleicht, gehört es in anderen Beziehungen zu den schweren Metallen und schliesst sich von den diese Gruppe bildenden Metallen am nächsten an das Blei an. Es bildet wie die Alkalimetalle ein

---

[1]) Compt. rend. 68, 1125. — [2]) Vergl. S. 644.

in Wasser leicht lösliches, farbloses Oxyd, das Thalliumoxydul, dessen Hydrat (Hydroxyd) ein wahres ätzendes Alkali ist und mit Schwefelsäure und Kohlensäure leicht lösliche Salze eingeht. Das schwefelsaure Thalliumoxydul ist isomorph mit dem schwefelsauren Kalium und vereinigt sich wie dieses mit schwefelsaurer Thonerde zu einem Doppelsalze, welches dem aus schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurer Thonerde bestehenden Doppelsalze, dem Kalialaun, völlig entspricht. Ausser den erwähnten Salzen haben gleiche Krystallform: die Salpetersäuresalze, die Ueberchlorsäuresalze, die Phosphorsäuresalze von Thalliumoxydul und Kali, die Doppelsulfate der Magnesiumreihe (isomorph sind z. B. schwefelsaures Nickeloxydul-Thalliumoxydul und schwefelsaures Nickeloxydul-Kalium, schwefelsaures Magnesium-Thalliumoxydul und schwefelsaures Magnesium-Kalium u. s. f.) u. a. m. Auch durch die Schwerlöslichkeit des Thalliumplatinchlorids schliesst sich das Thallium nahe an das Kalium an. Das hohe specifische Gewicht des Thalliums, die Fällbarkeit desselben durch Schwefelwasserstoff (aus seinen neutralen Salzlösungen) und durch Schwefelammonium, die Schwerlöslichkeit seines Chlorürs, Jodürs und Chromsäuresalzes, die Farbe des Jodürs und des ausser dem Oxydul existirenden Oxyds, sowie die Thatsache, dass das Thallium so wenig positiv ist, dass es aus seinen Lösungen durch Zink abgeschieden wird, entfernen hingegen das Metall so weit von den Alkalimetallen, dass man es mit Recht zu den schweren Metallen zählen darf. Es genügt jedoch die Isomorphie, welche zwischen einer Reihe von Thalliumsalzen und den entsprechend zusammengesetzen Kaliumsalzen statt hat, nicht, das Thallium als ein Alkalimetall zu charakterisiren. Es wird gewöhnlich neben dem Blei abgehandelt, mit dem es einige äusserliche Aehnlichkeit hat; in dem periodischen Systeme der Elemente gehört es, wie schon S. 1164 gesagt, wahrscheinlich in eine Reihe mit den seltenen Elementen Cer, Lanthan, Didym.

Das Thallium und seine Verbindungen ertheilen der Flamme eine schöne grüne Färbung; das Spectrum derselben ist durch eine intensiv smaragdgrüne Linie, welche mitten zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E, oder, wenn die gelbe Natriumlinie genau auf 50^0 eingestellt wird, zwischen 67 bis 68^0 gelegen ist (vergl. Tafel zu S. 51).

Das Atomgewicht des Thalliums wurde von Lamy durch Analyse des Oxydulsulfats zu 204·3, durch Analyse des Chlorürs zu 204·0 gefunden. Werther gelangte durch Bestimmung des Jods im Thalliumjodür zu der Zahl 204·5 im Mittel von fünf Versuchen. Hebberling fand es nach drei von Lamy angewandten Methoden zu 204·13 resp. 203·65, Crookes im Mittel von fünf nicht sehr übereinstimmenden Bestimmungen nach fünf verschiedenen Methoden zu 202·96. Spätere Bestimmungen ergaben Crookes[1]) (Ueberführen gewogener Mengen von Thallium in Thalliumnitrat) die Zahl 203·642.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 20, 475; Chem. News 26, 231.

Thallium und Sauerstoff.

Man kennt zwei basische Oxyde des Thalliums, das Thalliumoxydul Tl_2O, und das Thalliumoxyd, Tl_2O_3.

Thalliumoxydul.

Formel: Tl_2O. — Moleculargewicht = 424. — In 100: Tl = 96·2, O = 3·8.

An der Luft läuft das Thallium an, indem es sich mit einer grauschwarzen Schicht von Thalliumoxydul bedeckt, welche die darunter liegenden Theile des Metalls vor Oxydation schützt. Man erhält das Oxyd in reinem Zustande durch Erhitzen des Oxydulhydrats bei Abschluss der Luft auf 100° C. Es ist ein schwarzbraunes Pulver, welches bei ungefähr 300° C. zu einer dunkelgelben, beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrenden und das Glas stark angreifenden Flüssigkeit schmilzt, an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dabei in gelbes Oxydulhydrat umwandelt. Das Hydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, und auch in Weingeist löst es sich. Die Auflösung in Wasser ist farblos, reagirt stark alkalisch, riecht und schmeckt laugenartig und wirkt ätzend, wie die Auflösung von Kali oder Natron in Wasser. Sie zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. Lässt man durch Zink gefälltes Thallium mit Wasser an der Luft stehen, so erhält man eine wässerige Lösung von Thalliumoxydulhydrat und kohlensaurem Thalliumoxydul. Eine Auflösung von reinem Hydrat erhält man durch Zersetzung des schwefelsauren Thalliumoxyduls durch eine äquivalente Menge von Barythydrat. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Eindunsten lange, gelbe, prismatische, rhombische Krystalle des Hydrats, welche sich bei 100° C., ja selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur in schwarze oder schwarzviolette Pseudomorphosen der wasserfreien Base verwandeln (Lamy). Willm fand zufällig erhaltene Krystalle des Hydrats nach der Formel $Tl(OH) + H_2O$ zusammengesetzt.

Das Thalliumoxydul bildet mit Säuren eine Reihe von Salzen, welche meist in Wasser leicht löslich sind. Die wässerigen Lösungen dieser Salze werden durch Kali, Natron, Ammoniak nicht gefällt, durch kohlensaure Alkalien nur in ganz concentrirten Lösungen. Salzsäure fällt in nicht zu verdünnten Lösungen weisses Thalliumchlorür, Jodkalium selbst in sehr verdünnter Lösung hellgelbes, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches Jodür, Platinchlorid aus nicht zu verdünnten Lösungen blass orangefarbenes Thalliumplatinchlorid, Tl_2PtCl_6. Schwefelwasserstoff fällt stark saure Lösungen nicht. Aus neutralen oder nur ganz schwach sauren Lösungen der Oxydulsalze wird ein Theil des Thalliums durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Sulfür, aus essigsauren Lösungen hingegen alles Thallium als Schwefelthallium gefällt. Ebenso fällt Schwefelammonium aus den Salzlösungen alles Thallium

als Sulfür. Das Schwefelthallium ist unlöslich in Ammoniak, Schwefelalkalimetallen und Cyankalium, leicht löslich in verdünnten mineralischen Säuren. Zink fällt aus den Salzlösungen das Metall. Auch Traubenzucker und Milchzucker, sowie Zinnchlorür reduciren bei Siedhitze alkalische Thalliumsalzlösungen. Charakteristisch für die Thalliumsalze ist die grüne, aber rasch vorübergehende Färbung, welche sie der nicht leuchtenden Flamme verleihen, sowie das oben (S. 1260) erwähnte Verhalten im Spectralapparate. Beim Vorhandensein von viel Natriumsalz neben geringen Mengen Thalliumsalz tritt die grüne Färbung der Flamme nicht auf, bringt man aber die Probe etwas feucht in die Flamme, so beobachtet man im Anfange die charakteristische grüne Linie im Spectrum. Die Thalliumsalze sind giftig.

Thalliumoxyd.

Formel: Tl_2O_3. — Moleculargewicht = 456. — In 100: Th = 89·5, O = 10·5.

Das Thalliumoxyd entsteht beim Verbrennen des Metalls in Sauerstoff unter Rothgluth; findet die Verbrennung bei höherer Temperatur statt, so bildet sich ein Gemenge von Oxydul und Oxyd oder nur Oxydul. Es bildet sich auch beim Erhitzen des Hydrats auf 100° C. (Birnbaum) oder 115° C. (Werther), und bei der Zersetzung des Thalliumchlorid-Ammoniaks mit Wasser (Willm). Leitet man durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser einen kräftigen galvanischen Strom, dessen positiver Pol aus einem Bleche von Thallium besteht, so scheidet sich an diesem Oxyd aus (Wöhler[1]). Es ist ein brauner, in Wasser nicht löslicher Körper, welcher bei lebhafter Rothgluth Sauerstoff abgibt, durch Wasserstoff bei Glühhitze zu Oxydul reducirt wird (vielleicht entsteht auch eine geringe Menge von Metall), in trocknem Schwefelwasserstoffgase sich entzündet (Carstanjen), mit Schwefel gemengt beim Reiben unter Feuererscheinung explodirt, mit dem achten Theile seines Gewichtes Goldschwefel gemischt bei schwacher Friction ruhig abbrennt (Böttger[2]). In der Wärme löst sich das Oxyd in concentrirter Schwefelsäure auf, indem sich unter Sauerstoffentwickelung Oxydulsulfat bildet. In kalter Salzsäure ist das Oxyd als Chlorid auflöslich, in der Wärme entsteht (unter Entwickelung von Chlor) eine kleine Menge von Chlorür. Das Thalliumhydroxyd, TlO(OH), entsteht beim Fällen der Lösung des Chlorids mit Ammoniak oder Kali. Leitet man durch die mit Kali oder kohlensaurem Kalium versetzte Lösung eines Thalliumoxydulsalzes oder von Thalliumchlorür Chlor, oder versetzt man sie mit der Lösung eines Unterchlorigsäure-Salzes, so wird das Thalliumoxydul zu Hydroxyd oxydirt. Ebenso oxydirt eine Lösung von übermangansaurem Kalium das Oxydul zu Oxydhydrat (natürlich unter gleichzeitiger Reduction der Uebermangansäure zu Manganhyperoxyd[3]). Auch durch Ozon wird das Oxydul in Oxyd verwandelt. Man benutzt deshalb mit Thalliumoxydul imprägnirte

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 263, 375. — [2]) N. Repert. Pharm. 24, 243. — [3]) Nach Carstanjen entsteht Manganoxydul. Fresenius, Zeitschr. 8, 66; 9, 74.

Papierstreifen zur Nachweisung des Ozons. Dieselben werden in einer ozonhaltigen Atmosphäre schnell gebräunt in Folge der Bildung von Thalliumhydroxyd[1]). Bei der Elektrolyse einer neutralen oder ammoniakalischen Lösung von Thalliumoxydsulfat oder -nitrat bildet sich am positiven Pole vorübergehend Thalliumhydroxyd (Böttger, Willm, Crookes). Das Thalliumhydroxyd ist eine schwache Base; es stellt ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches sich in feuchtem Zustande leicht in mässig verdünnten Säuren löst, auch in Ammoniumsalzen löslich ist (Willm) und bei 100° C. oder wenig darüber in die wasserfreie Base übergeht. Reducirende Substanzen, arsenige Säure, schweflige Säure, auch Oxalsäure, verwandeln es in Oxydulhydrat resp. die entsprechenden Salze.

Die Thalliumoxydsalze sind meistens krystallisirbar, aber sehr wenig beständig; sie entstehen durch Auflösung des Hydroxyds in mässig verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von oxydirenden Substanzen (Königswasser, Uebermangansäure) auf die Oxydulsalze, lösen sich in nicht zu verdünnten Säuren unzersetzt auf, werden aber durch Wasser unter Abscheidung von Hydroxyd völlig zersetzt und durch reducirende Substanzen (schweflige Säure u. a. m.) in Oxydulsalze übergeführt. Aus ihren Lösungen scheiden Kali und Natron, sowie deren Kohlensäureverbindungen gallertartiges Hydroxyd aus, Ammoniak fällt in der Kälte nicht vollständig. Weinsäure verhindert die Fällung (Willm), Schwefelwasserstoff reducirt die Thalliumoxydsalze unter Abscheidung von Schwefel zu Thalliumoxydulsalzen, Schwefelammonium fällt ein Gemenge von Schwefel und Thalliumsulfür. Salzsäure fällt nichts (Unterschied von Thalliumoxydulsalzen), Jodkalium ein Gemenge von Jod und Jodür.

In der Boraxperle lösen sich beide Thalliumoxyde farblos auf; hält man die Perle eine Zeit lang bei einer weit unter der Rothgluth liegenden Temperatur, so färbt sich die Oberfläche derselben durch entstandenes Oxyd tief braun, bei höherer Temperatur wird die Perle wieder farblos, in Folge der Bildung von Oxydul (Sorby).

Thalliumsäure. — Ausser den beschriebenen beiden Oxyden existirt vielleicht noch eine dritte Sauerstoffverbindung des Thalliums, welche den Charakter einer wasserfreien Säure (Anhydrid) besitzt, die aber nur als wirkliche Säure bekannt ist. Nach Carstanjen[2]) erhält man das Kaliumsalz derselben, wenn man Thalliumoxyd — erhalten durch Fällung des Sesquichlorids (s. unten) mittelst Ammoniak — in starker Kalilauge suspendirt und durch die Flüssigkeit einen raschen Chlorstrom leitet. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv violett (wie eine Lösung von Uebermangansäure) und soll das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, der Thalliumsäure, enthalten. Die Zusammensetzung derselben ist nicht bekannt, die meisten mineralischen Säuren führen sie selbst in verdünntem Zustande unter Entwickelung von Sauerstoff in Thalliumoxydulsalz über; Salzsäure fällt unter Entwickelung von Chlor Thalliumchlorür.

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1868, 193; vergl. dieses Lehrb., 1. Abth., S. 74. — [2]) J. pr. Chem. 101, 55.

Thalliumsalze.

Thalliumchlorür, TlCl. — Moleculargewicht = 239·5. — In 100: Tl = 85·18, Cl = 14·82. — Die dem Thalliumoxydul entsprechende Chlorverbindung. Man erhält sie durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung eines Thalliumoxydulsalzes als weissen, anfangs käsigen Niederschlag, der bei einigem Stehen feinkörniger wird. Der Niederschlag ist in einer heissen Lösung von kohlensaurem Natrium und Kalihydrat löslich und scheidet sich beim Erkalten derselben fast vollständig in weissen, fadenförmig gruppirten Krystallen ab. Bei höherer Temperatur schmilzt er zu einer gelblichen bis bräunlichen, dem geschmolzenen Chlorsilber ähnlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder mit weisser Farbe erstarrt. Die Dampfdichte ist von Roscoe[1]) zwischen 7·43 und 8·75 gefunden, während die Moleculargrösse TlCl 8·49 verlangt. Das Chlorür ist in Wasser wenig löslich, noch weniger in salzsäurehaltigem Wasser. Eine gesättigte wässerige Lösung der Verbindung scheidet deshalb auf Zusatz von Salzsäure Chlorür ab. Bei 0° C. löst es sich in 504 Thln., bei 16° C. in 377 Thln., bei 100° C. in 63 Thln. Wasser auf (Hebberling). In einer heissen Lösung von schwefelsaurem Natrium (3 bis 5° B.) ist es dagegen leicht löslich. Beim Schmelzen mit saurem Natriumsulfat setzt es sich leicht zu Thalliumsulfat um [J. Krause[2]), R. Nietzki[3])]. Mit Platinchlorid verbindet sich das Thalliumchlorür zu einem gelben Doppelsalze, Tl_2PtCl_6. Man erhält dasselbe durch Vermischen der Lösungen beider Salze. Es ist, abgesehen vom Thalliumjodür, das am schwersten lösliche Thalliumsalz, bedarf 15585 Thle. Wassers von 15° C. und 1948 Thle. kochenden Wassers zu seiner Lösung und ist deshalb schwerer löslich als Caesiumplatinchlorid und Rubidiumplatinchlorid. Auch mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid geht das Thalliumchlorür Doppelsalze ein [TlCl, $HgCl_2$[4])]; man erhält sie wie das Platindoppelsalz (Crookes, Carstanjen). Trägt man gefälltes Thalliumchlorür in eine viel überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung von Eisenchlorid ein, so entsteht ein zinnoberrother Niederschlag, ein Doppelsalz aus Thalliumchlorür und Eisenchlorid, 6TlCl, Fe_2Cl_6. Die Verbindung krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure in kleinen, rothen Prismen, die durch Wasser sogleich in ihre Bestandtheile zerlegt werden (Wöhler[5]).

Thalliumchlorid, $TlCl_3$, entsteht beim Auflösen des feuchten Oxydhydrats in kalter Salzsäure, oder durch Behandlung von Thallium oder Thalliumchlorür mit Chlor unter Wasser und Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume. Die Verbindung bildet sehr leicht lösliche, zerfliessliche, dicke, farblose Säulen oder Nadeln, die Krystallwasser enthalten, welches sie schon zwischen 50 bis 60° C. abgeben. Bei 100° C. verlieren sie Chlor (Werther).

Thalliumchlorid vereinigt sich direct mit Ammoniak zu Thalliumchlorid-Ammoniak, $3NH_3, TlCl_3$. Diese Verbindung erhält man auch

[1]) Lond. Roy. Soc. Proc. 27, 426. — [2]) Dingl. pol. J. 217, 323. — [3]) Daselbst 219, 262. — [4]) Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 6, 82. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 144, 350.

als weissen krystallinischen Niederschlag durch Vermischen einer alkoholischen Chloridlösung mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Weingeist. Sie wird durch Wasser sogleich unter Abscheidung von Thalliumoxyd zerlegt, und zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak, Salmiak und Thalliumchlorür. Löst man sie in Salzsäure, so erhält man aus der Lösung beim Eindunsten derselben reguläre Krystalle von Thalliumchlorid-Chlorammonium, $3\,NH_4Cl, TlCl_3$ (Willm). In wasserhaltigem Zustande mit $2\,H_2O$, in Gestalt ausgezeichneter quadratischer Krystalle, erhält man die Verbindung beim Verdunsten einer Lösung des Thalliumhydroxyds in Salzsäure unter Zusatz von Chlorammonium (Rammelsberg[1]). Sie wird durch Alkalien und deren Kohlensäuresalze unter Abscheidung von Hydroxyd zerlegt.

Auch mit anderen Chlorüren geht das Thalliumchlorid Verbindungen ein, z. B. mit Chlorkalium die Verbindungen $3\,KCl, TlCl_3 + 2\,H_2O$ und $2\,KCl, TlCl_3 + 3\,H_2O$ (Rammelsberg[2]), mit Chlorkupfer die Verbindung $CuCl_2, 2\,TlCl_3$ (Willm, Rammelsberg).

Thalliumchlorürchloride. Thalliumsesquichloride. — Fällt man die gemischte Lösung von 1 Aeq. Oxydsalz und 3 Aeq. Oxydulsalz mit Salzsäure, so erhält man einen dem Jodblei ähnlichen, aus sechsseitigen, gelben Blättchen bestehenden Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,TlCl, TlCl_3$ (Willm); löst man Thallium in Königswasser auf, so erhält man beim Verdunsten der Lösung Gemenge oder lose Verbindungen des Chlorürs und Chlorids von variabler Zusammensetzung (Lamy). Durch Erhitzen von Thallium oder dessen Chlorür in einem langsamen Strome Chlorgases so, dass das Product immer dünnflüssig blieb, erhielt Lamy ein gelbes Product, welches ungefähr der Formel $TlCl, TlCl_3$ entsprechend zusammengesetzt war. Alle diese Verbindungen verhalten sich wie Gemenge der beiden Chlorüre.

Thalliumbromür, $TlBr$, weisser, käsiger Niederschlag, schwieriger löslich als die entsprechende Chlorverbindung und wie diese zu erhalten.

Thalliumbromid, $TlBr_3$. — Gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln. Wie die Chlorverbindung darzustellen und sich wie diese mit Ammoniak, Chlorammonium, Bromkalium zu entsprechenden Verbindungen vereinigend. Auch zwei Thalliumbromürbromide, $3\,TlBr, TlBr_3$ und $TlBr, TlBr_3$ sind bekannt (Willm, Nicklès).

Thalliumjodür, TlJ. — Moleculargewicht = 331. — In 100: $Tl = 61{\cdot}63$, $J = 38{\cdot}37$. — Bildet sich wie die analoge Chlorverbindung. Es ist ein citronengelber Niederschlag, welcher in heisser Kalilauge sich löst und beim Erkalten aus derselben in glänzenden, rothen, nach einiger Zeit gelb werdenden Blättchen krystallisirt. Setzt man es heiss gefällt in der Flüssigkeit suspendirt den directen Sonnenstrahlen aus, so nimmt es nach Th. Knösel[3]) eine grüne Farbe an, wird aber durch verschiedene Substanzen, wie Jodwasser, Jodkalium, wieder gelb. In Wasser sehr wenig löslich; es löst sich nach Werther bei 13·5° C. in 20000 Thln., nach Hebberling bei 16 bis 17° C. in 11676 Thln., nach Lamy bei 16° C. in 16000 Thln. Wasser. In einer Lösung von Jodkalium und auch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 3, 362. — [2]) Wiedem. Ann. 16. 709. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 576 u. 893.

in essigsäurehaltigem Wasser ist es noch schwerer löslich. Nach Lamy ist 1 Thl. Thalliumjodür bei 15° C. erst in 75000 Thln. jodkaliumhaltigen Wassers löslich. Es schmilzt bei höherer Temperatur zu einer schwarzrothen Flüssigkeit, deren Farbe nach dem Erkalten allmälig wieder ins Gelbe übergeht. Beim Schmelzen mit Cyankalium gibt es reines Thallium (S. 1258).

Thalliumjodid, TlJ_3. — Durch Fällung der Lösung eines Oxydsalzes mittelst Jodkalium erhält man ein Gemenge von Jod und Jodür. Das Jodid entsteht, wenn man Thallium mit einer ätherischen Lösung von Jod behandelt, in Form von braunen, rhombischen, leicht zersetzbaren Krystallen. Wenn man eine verdünnte, weinsäurehaltige ammoniakalische Lösung eines Thalliumoxydsalzes mit Jodkalium vermischt, so erhält man einen aus kleinen, glänzenden, undurchsichtigen, rhombischen Tafeln bestehenden Niederschlag, eine Verbindung von Thalliumjodür und Jodid von der Zusammensetzung Tl_3J_4 oder $5\,TlJ, TlJ_3$ [Strecker[1]), Jörgensen[2])]. Dieselbe Verbindung wird auch durch Erwärmen von Thalliumjodür mit starker Jodwasserstoffsäure und Jod und Verdampfen bei 70°, durch Digeriren von Jodthallium mit überschüssiger ätherischer Jodlösung, sowie durch Lösen von Jodthallium in alkoholischer Jodlösung, Verdunsten über Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhalten. Mit Jodammonium bildet es die Doppelverbindung NH_4J, TlJ_3 (rothe Tafeln), mit Jodkalium die Verbindungen KJ, TlJ_3 und $3\,KJ, 2\,TlJ_3 + 3\,H_2O$. Wird die Lösung von Thalliumjodür in mit Jod versetzter Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak schwach übersättigt und diese Lösung allmälig zu einer verdünnten, schwach erwärmten Lösung von Kupfer-Ammoniumsulfat gesetzt, so fällt ein aus schönen Nadeln bestehendes Doppelsalz aus, von der Zusammensetzung $4\,NH_3, CuJ_2, 2\,TlJ_3$. Es wird von Wasser allmälig zersetzt (Jörgensen).

Thalliumfluorür, TlFl. — Durch Auflösen von kohlensaurem Thalliumoxydul in wässeriger Flusssäure und Verdunsten der Lösung erhält man die Verbindung in farblosen, stark glänzenden Octaëdern oder Würfeloctaëdern (Buchner[3]), die sich im Lichte violett färben, beim Erhitzen schmelzen und sich verflüchtigen und leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind. Durch Verdunstenlassen einer Lösung von Thalliumfluorür in wässeriger Flusssäure neben Schwefelsäure erhält man luftbeständige, glänzende Würfeloctaëder von Fluorwasserstoff-Fluorthallium, HFl, TlFl (Büchner, Kuhlmann).

Thalliumfluorid, $TlFl_3$, eine dunkelolivengrüne, in Wasser unlösliche Verbindung, welche man durch Fällung der Lösung eines Oxydsalzes mit Flusssäure oder durch Behandlung des Oxydhydrats mit Flusssäure erhält (Willm).

Chlorsaures Thalliumoxydul, Thallochlorat, $TlClO_3$, bildet sich beim Auflösen des Metalls in wässeriger Chlorsäure, oder durch Zusammenbringen gleicher Aequivalente von Thalliumsulfat und Baryumchlorat (J. Muir[4]). Lange, weisse Nadeln, oder nach Muir undurchsichtige,

[1]) Ann. chem. Pharm. 135, 207. — [2]) J. pr. Chem. [2] 6, 82. Früher gab Jörgensen der Verbindung die Formel Tl_7J_9 oder $6\,TlJ, TlJ_3$. — [3]) J. pr. Chem. 96, 404. — [4]) Chem. Soc. J. 1876, 1, 857.

mikroskopische Krystalle, deren wässerige Lösung beim Erhitzen unter Entwickelung von Chlorsäuren zerlegt wird. Sein specifisches Gewicht ist bei $9^0 = 5{\cdot}5047$; es löst sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser. 100 Thle. Wasser von 0^0 lösen 2·80 Thle., von 20^0 3·92 Thle., von 50^0 12·67 Thle., von 80^0 33·65 Thle., von 100^0 57·31 Thle. Das Salz kann in der Feuerwerkerei zur Erzeugung einer grünen Flamme benutzt werden. Eine solche erhält man beim Abbrennen eines Gemisches aus 8 Thln. des Salzes, 2 Thln. Calomel und 1 Thl. Harz.

Ueberchlorsaures Thalliumoxydul, Thalloperchlorat, $TlClO_4$, entsteht beim Auflösen des Metalls in der Säure oder durch Zerlegung von schwefelsaurem Thalliumoxydul mittelst überchlorsauren Baryums. Durchsichtige, glänzende, mit dem entsprechenden Kaliumsalze isomorphe Krystalle vom specifischen Gewichte 4·844 bei $15{\cdot}5^0$, welche bei 15^0 C. in 10, bei 100^0 C. in 0·6 Thln. Wasser löslich sind (Roscoe).

Bromsaures Thalliumoxydul, Thallobromat, $TlBrO_3$, wird wie das nachfolgende Salz dargestellt und verhält sich diesem ähnlich. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich unter schwacher Detonation (Oettinger[1]).

Jodsaures Thalliumoxydul, Thallojodat, $TlJO_3$. — Weisser, selbst in warmem Wasser wenig löslicher Niederschlag, welchen man bei Fällung einer Lösung von salpetersaurem Thalliumoxydul durch jodsaures Kalium erhält. Beim Erhitzen zerfällt das Salz unter Entwickelung von Jod und Sauerstoff in ein Gemenge von Jodür und Oxydul (Rammelsberg, Oettinger).

Jodsaures Thalliumoxyd, Thallijodat, $Tl_2(JO_3)_6 + 3H_2O$. — Ein graubraunes, krystallinisches, durch Erhitzen des Oxydhydrats mit einer Lösung von Jodsäure entstehendes Salz. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Salpetersäure. Das Ueberjodsäuresalz lässt sich synthetisch darstellen und ist ein hellbraunes, unlösliches Salz, vielleicht von der Zusammensetzung $3Tl_2O_3, J_2O_7 + 30H_2O$ (Rammelsberg).

Schwefelsaures Thalliumoxydul, Thallosulfat. Neutrales Salz. — Formel: Tl_2SO_4. — Moleculargewicht = 504. — In 100: $Tl_2O = 84{\cdot}12$, $SO_3 = 15{\cdot}88$. — Das Salz bildet sich beim Auflösen des Metalls in heisser Schwefelsäure oder durch Neutralisation von Thalliumoxydulhydrat oder Carbonat mit der Säure. Es krystallisirt in schönen, rhombischen (zwei und zweigliedrigen), mit dem schwefelsauren Kalium isomorphen Prismen (S. 162), die sich bei 15^0 C. in 21·1 Thln., bei 100^0 C. in 5·4 Thln. Wasser lösen und ein specifisches Gewicht von 6·603, oder nach dem Schmelzen und Wiedererstarren von 6·77 (Lamy) haben. Sie werden bei heller Rothgluth bei Luftabschluss erhitzt, nicht zersetzt, bei Luftzutritt und stärker erhitzt zerlegen sie sich allmälig in Thalliumoxyd und schweflige Säure. Durch Schmelzen mit Cyankalium wird das Salz zu Thalliumsulfür reducirt. — Saures Salz, $TlHSO_4 + 3H_2O$. Beim Stehen der Lösung des vorigen Salzes in Schwefelsäure scheidet sich das Salz nach Monaten in kurzen, dicken Säulen ab. Nach Lamy entsteht es bei 400^0 C. aus

[1]) On the combin. of Thallium, Berlin 1864, 20.

dem schwefelsauren Thalliumoxyd unter Entwickelung von Sauerstoff und wasserfreier Schwefelsäure. Es wird beim Erhitzen unter Freiwerden von Schwefelsäure in neutrales Salz übergeführt (Carstanjen).

Das neutrale Schwefelsäuresalz vereinigt sich mit schwefelsaurer Thonerde zu einem Doppelsalze, welches das Analogon des Kaliumalauns ist, dem Thalliumalaun, $Tl_2SO_4, Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ oder $TlAl(SO_4)_2 + 12H_2O$. Die Verbindung ist leicht aus den gemischten Lösungen der einfachen Sulfate zu erhalten. Sie bildet reguläre Würfeloctaëder.

Schwefelsaures Thalliumoxydul-Magnesium, $Tl_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$, entsteht bei freiwilliger Verdunstung der gemischten Lösungen beider Sulfate und bildet monoklinische Krystalle (Willm und Werther). Diesem Salze entspricht das schwefelsaure Thalliumoxydul-Zink.

Schwefelsaures Thalliumoxyd, Thallisulfat, $Tl_2(SO_4)_3$. — Beim Abdampfen einer Lösung von Thalliumoxydhydrat in mässig verdünnter Schwefelsäure scheiden sich dünne, farblose Blättchen eines Thalliumoxydsulfats mit $7H_2O$ ab, welche durch starkes Pressen von der Mutterlauge zu trennen sind. Sie werden schon in der Kälte von Wasser unter Abscheidung von braunem Oxydhydrat zerlegt. Bei 220° C. verliert das Salz $6H_2O$. Bei höherer Temperatur erhitzt, hinterlässt es schwefelsaures Thalliumoxydul unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid, Schwefelsäure und Sauerstoff (Strecker, Crookes). Ein aus schwefelsaurem Thalliumoxydul und schwefelsaurem Thalliumoxyd bestehendes, in durchsichtigen Prismen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $2Tl_2O, 3Tl_2O_3, 12SO_3 + 25H_2O$ erhält man nach Willm durch längeres Erhitzen von Thalliumoxydhydrat mit mässig concentrirter Schwefelsäure.

Schwefelsaures Thalliumoxyd-Kalium, Thalli-Kaliumsulfat, scheidet sich auf Zusatz einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium zu einer Lösung von Thalliumoxyd in mässig verdünnter Schwefelsäure in harten, farblosen Krusten aus. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $TlK(SO_4)_2$. Ein analog zusammengesetztes Natriumsalz entsteht auf gleiche Weise aus Glaubersalz und schwefelsaurem Thalliumoxyd (Strecker).

Unterschwefelsaures Thalliumoxydul, Thallodithionat, $Tl_2S_2O_6$, ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet wahrscheinlich mit dem entsprechenden Kaliumsalze isomorphe Krystalle. Das Thalliumdithionat ist jedoch hemimorph und zeigt Hemiëdrie (Werther). Nach A. Fock[1]) ist es monosymmetrisch: $a : b : c = 0{\cdot}9292 : 1 : 0{\cdot}3986$. Mit Kaliumdithionat zusammen krystallisirt es monosymmetrisch, wenn ersteres Salz in geringer, rhombisch, wenn es in grösserer Menge, hexagonal, wenn es in überwiegender Menge vorhanden ist.

Unterschwefligsaures Thalliumoxydul, Thallohyposulfit, $Tl_2S_2O_3$, weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher in einer nicht zu verdünnten Lösung von Thalliumoxydulhydrat auf Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium sich bildet (Crookes, Hebberling). Ein Doppelsalz aus unterschwefligsaurem Thalliumoxydul und unterschwefligsaurem Natrium, $3Na_2S_2O_3, 2Tl_2S_2O_3 + 10H_2O$, scheidet sich beim Er-

[1]) Zeitschr. Krystallogr. 6, 161.

kalten einer Lösung von Thalliumchlorür in einer kochenden Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in langen, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln ab. Das Salz verliert bei 120° C. sein Krystallwasser (Werther).

Selensaures Thalliumoxydul, Thalloselenat, Tl_2SeO_4. — Das neutrale Salz entsteht beim Sättigen von kohlensaurem Thalliumoxydul mit Selensäure; es bildet lange, weisse Prismen, welche mit dem Kaliumsulfate isomorph sind und sich schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist lösen (Kuhlmann). Das saure Salz, $TlHSeO_4$, scheidet sich aus der mit einem Ueberschusse von Selensäure versetzten Lösung des vorigen Salzes aus und enthält wahrscheinlich 3 Mol. H_2O (Oettinger).

Selenigsaures Thalliumoxydul, Thalloselenit, $TlSeO_3$. — Das neutrale Salz entsteht bei Oxydation des Selenthalliums mit Salpetersäure oder durch Sättigen von seleniger Säure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Thalliumoxydul und bildet in Wasser leicht lösliche, glimmerartige Blättchen. Das Salz verbindet sich mit selenigsaurem Zink zu einem Doppelsalze, welches dem entsprechenden Sulfate analog zusammengesetzt und mit diesem isomorph ist (Werther). Das saure Salz, $TlHSeO_3$, krystallisirt aus der mit einem Ueberschusse von seleniger Säure versetzten Lösung des neutralen Salzes nach Zusatz von Weingeist (Kuhlmann).

Salpetersaures Thalliumoxydul, Thallonitrat, $TlNO_3$, bildet sich beim Auflösen des Metalls in Salpetersäure; die Auflösung in überschüssiger concentrirter Säure enthält stets etwas Oxydsalz. Rhombische, mattweisse Prismen, welche bei 15° C. in 9·4, bei 18° in 10·3, bei 58° in 2·3, bei 107° in 0·17 Thln. Wasser löslich sind (Crookes, Lamy) und sich in Weingeist nicht auflösen. Das Salz hat ein specifisches Gewicht von 5·55, schmilzt bei 205° ohne Zersetzung und erstarrt zu einem durchsichtigen Glase vom specifischen Gewichte 5·8 (Lamy). Durch starkes Glühen im Tiegel entsteht aus dem Salze salpetrigsaures Thalliumoxydul und Thalliumoxyd (Carstanjen).

Salpetersaures Thalliumoxyd, Thallinitrat, $Tl_2(NO_3)_6$. — Aus der Lösung des Thalliumhydroxyds in Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·4 scheiden sich durchsichtige, bisweilen sehr grosse und wohlausgebildete, zerfliessliche Krystalle des Nitrats ab; sie enthalten nach Strecker $6H_2O$, nach Willm $8H_2O$ und werden schon beim Erhitzen auf ungefähr 100° C. zerlegt.

Orthophosphorsaures Thalliumoxydul, Thalloorthophosphat. — Durch Fällung einer mit überschüssiger Phosphorsäure und darauf mit Ammoniak versetzten Lösung von salpetersaurem Thalliumoxydul oder durch Vermischen gesättigter Lösungen von gewöhnlichem orthophosphorsaurem Natrium und schwefelsaurem Thalliumoxydul erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Thalliumoxydul, Tl_3PO_4. Das Salz löst sich in 201·2 Thln. Wasser von 15° C., in 149 Thln. kochenden Wassers und ist in Alkohol unlöslich (Crookes). In Ammoniumsalzen löst es sich sehr leicht auf (Carstanjen). Das specifische Gewicht des geschmolzenen Salzes ist 6·89 bei 10°. Wird eine kochende Lösung von Phosphorsäure mit kohlensaurem Thalliumoxydul gesättigt, so erhält man beim Eindunsten der Lösung zuerst Kry-

stalle des wasserfreien einfach sauren Orthophosphorsäuresalzes, Tl_2HPO_4, dann weit leichter lösliche rhombische Krystalle eines einfach sauren Salzes mit 1 Mol. H_2O (Rammelsberg[1]). Letztere verlieren bei 200° C. ihr Krystallwasser und gehen bei dunkler Rothgluth in durchsichtiges, glasiges Pyrophosphorsäuresalz über (Lamy). Nach neueren Untersuchungen von Rammelsberg[2]) haben die letzteren Krystalle dagegen die Zusammensetzung $HTl_2PO_4, 2H_2TlPO_4$. Setzt man zu der Lösung des einfach sauren Salzes Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaction, oder übersättigt man Thalliumoxydulcarbonat in der Siedhitze mit Phosphorsäure, so erhält man leicht lösliche, schöne, perlglänzende, monoklinische Blättchen oder lange, spröde Nadeln des zweifach sauren orthophosphorsauren Thalliumoxyduls, TlH_2PO_4, welche ein specifisches Gewicht von 4·723 besitzen. Das Salz geht bei Rothgluth in schwer lösliches metaphosphorsaures Thalliumoxydul über.

Orthophosphorsaures Ammonium-Thalliumoxydul, Ammonium-Thalloorthophosphat. — Versetzt man die Lösung des neutralen Phosphorsäuresalzes mit Ammoniak und entfernt das niederfallende basische Salz durch Filtration, so scheiden sich aus dem bis zum Syrup eingedickten Filtrate durchsichtige, tetragonale Krystalle aus, welche nach Lamy nach der Formel $(NH_4)_3PO_4, (NH_4)_2TlPO_4$ zusammmengesetzt sind, nach Rammelsberg aber aus einer isomorphen Mischung von $H_2NH_4PO_4$ und HTl_2PO_4 bestehen[3]).

Pyrophosphorsaures Thalliumoxydul, Thallopyrophosphat. — Die beim Glühen des wasserfreien neutralen orthophosphorsauren Thalliumoxyduls bleibende Masse wird durch Wasser theilweise zersetzt; aus der wässerigen Lösung erhält man leicht durchsichtige, diamantglänzende, monoklinische Prismen vom specifischen Gewichte 6·786, welche das wasserfreie Phosphorsäuresalz, $Tl_4P_2O_7$, repräsentiren. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man bei freiwilliger Verdunstung monoklinische, tafelähnliche Krystalle eines wasserhaltigen Pyrophosphorsäuresalzes von der Zusammensetzung $Tl_4P_2O_7, 2H_2O$. Beide Salze werden durch Wasser theilweise zersetzt (Lamy). Beim Erhitzen des sauren orthophosphorsauren Thalliumoxyduls auf ungefähr 240° C. und Auflösen des Rückstandes in Wasser schiessen aus der Lösung prismatische Krystalle von $Tl_2H_2P_2O_7$ an (Lamy).

Metaphosphorsaures Thalliumoxydul, Thallometaphosphat, $TlPO_3$, ist in zwei Modificationen bekannt; die eine derselben entsteht beim Glühen des sauren orthophosphorsauren Thalliumoxyduls in Form einer opalisirenden, glasigen, schwer löslichen Masse, die andere erhält man als leicht lösliche, glasige Masse beim Glühen des orthophosphorsauren Ammonium-Thalliumoxyduls (Lamy).

Orthophosphorsaures Thalliumoxyd, Thalliorthophosphat. — Phosphorsaures Natrium erzeugt in einer Lösung von Thalliumoxydsulfat einen weissen, schleimigen, in Ammoniak in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit löslichen Niederschlag. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erhitzen

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 276. — [2]) Wiedem. Ann. **16**, 694. — [3]) Vergl. Wiedem. Ann. **16**, 694.

Thalliumhydroxyd aus (Strecker). Wird eine ganz concentrirte Lösung des salpetersauren Thalliumoxyds mit Phosphorsäure versetzt und hierauf Wasser hinzugefügt, so erstarrt das Ganze zu einer in Wasser völlig unlöslichen Gallerte von orthophosphorsaurem Thalliumoxyd, $Tl_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$. Die Verbindung wird durch kochendes Wasser in Folge der Bildung eines basischen Salzes gelb und löst sich in concentrirter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure auf. Die salzsaure Lösung gibt mit wenig Ammoniak einen grünen Niederschlag von einem basischen Salze, $2 Tl_2O_3, P_2O_5 + 5 H_2O$, welcher durch mehr Ammoniak in braunes Hydroxyd umgewandelt wird (Willm). Rammelsberg[1]) beschreibt die beiden basischen Salze $Tl_8P_6O_{27} + 13 H_2O$ und $Tl_6P_4O_{19} + 12 H_2O$.

Arsensaures Thalliumoxydul, Thalloarseniat. — Löst man Thallium in einer wässerigen Lösung von Arsensäure und filtrirt von ausgeschiedener arseniger Säure ab, oder sättigt man Arsensäurelösung mit kohlensaurem Thalliumoxydul, so erhält man leicht lösliche, lange, dünne Nadeln des einfach sauren Salzes, Tl_2HAsO_4. Setzt man zu der Auflösung dieses Salzes Ammoniak, so erstarrt sie zu einem Brei von seidenglänzenden Nadeln, welche das neutrale Salz, Tl_3AsO_4, repräsentiren. Das zweifach saure Salz, TlH_2AsO_4, entsteht durch Kochen von Thalliumhydroxyd mit einer wässerigen Lösung von arseniger Säure (Willm, Oettinger, Lamy).

Arsensaures Thalliumoxyd, Thalliarseniat, $TlAsO_4 + 2 H_2O$. — Durch Fällung einer Lösung des Nitrats mit Arsensäure entstehend. Gallertartiger, citronengelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und durch Kalihydrat und Ammoniak unter Abscheidung von Oxydhydrat zerlegt werdend (Willm).

Borsaures Thalliumoxydul, Thalloborat. — Weisser, in siedendem Wasser löslicher Niederschlag, welchen Borsäure in einer Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul, oder Borax in einer Lösung des Sulfats erzeugt (Crookes).

Kohlensaures Thalliumoxydul, Thallocarbonat. Neutrales Salz, Tl_2CO_3. — Metallisches Thallium bedeckt sich beim Liegen an feuchter Luft mit einer Schicht von kohlensaurem Thalliumoxydul. Lässt man das durch Zink oder Elektrolyse abgeschiedene Metall mit Wasser übergossen, an der Luft stehen, so entsteht nach und nach eine concentrirte Auflösung des Kohlensäuresalzes. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine wässerige Lösung von Thalliumoxydul oder durch Zersetzung des schwefelsauren Thalliumoxyduls mit kohlensaurem Baryum erhält man natürlich ebenfalls Lösungen des Carbonats. Das Salz krystallisirt in langen, abgeplatteten, prismatischen, glasglänzenden Nadeln vom specifischen Gewichte 7·164, welche in Wasser leicht löslich sind und sich in absolutem Weingeist nicht auflösen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5·23, bei 62° 12·85, bei 100·8° 22·4 Thle. des Salzes auf. Die Lösung reagirt alkalisch, schmeckt ätzend und zugleich metallisch. Beim Glühen des Salzes im offenen Tiegel entweicht Kohlensäure, und es bleibt ein schwarzer Rückstand von glänzenden Flittern und einer gelben Masse, welche Oxydul und Oxyd enthält.

---

[1]) Wiedem. Ann. **16**, 694.

Saures Salz. Dasselbe entsteht beim Uebersättigen der Lösung des neutralen Salzes mit Kohlensäure. Aus der mit Kohlensäure behandelten Lösung des neutralen Carbonats fällt Weingeist zuerst neutrales Salz, während das Filtrat reichliche Mengen wasserheller Nadeln des Bicarbonats absetzt. Dieselben sind nach Carstanjen nach Formel, $Tl_2C_2O_5$, nach Jörgensen nach Formel, $Tl_4C_3O_8 + H_2O$, zusammengesetzt.

Thalliumcyanür, TlCy. — Weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus sehr concentrirten Oxydulsalzlösungen durch Cyankalium oder besser durch Versetzen einer Thalliumoxydullösung mit überschüssiger concentrirter Blausäure und Zusatz von viel Alkohol und etwas Aether gefällt und durch die schwächsten Säuren zersetzt wird. 100 Thle. Wasser lösen bei 28·5° 16·8 Thle. des Salzes. Es bildet mit vielen anderen Metallcyaniden Doppelsalze [TlCy, AgCy, 2 TlCy, $ZnCy_2$, 2 TlCy, $HgCy_2$ [1])].

Thalliumcyanürcyanid, TlCy, $TlCy_3$, entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure durch Behandeln von Thalliumoxyd mit wässeriger Blausäure und Verdunsten der Lösung in weissen, theils tafelförmigen, theils in Form von Doppelpyramiden anschiessenden Krystallen des rhombischen Systems, welche bei 125 bis 130° unter völliger Zersetzung schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 27·31, bei 12° 15·29, bei 0° 9·75 Thle. der Verbindung. Die wässerige Lösung zerfällt leicht unter Bildung von ameisensaurem Salz, Kohlensäure und Ammoniak. Kalilauge fällt daraus Thalliumhydroxyd, während Thalliumoxydul gelöst bleibt (C. Fronmüller).

Ferrocyanthallium, $Tl_4FeCy_6 + 2H_2O$, bildet sich auf Zusatz von Ferrocyankalium zu concentrirten Lösungen von Thalliumoxydulsalzen. Das Salz bildet kleine, gelbe, triklinische Krystalle, welche in 25 Thln. siedenden Wassers löslich sind. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf das Salz 270 Thle. Wasser zu seiner Lösung.

Schwefelcyanthallium, Thalliumrhodanür, TlCyS, ist ein weisser Niederschlag, welcher in Thalliumoxydullösungen durch Rhodankalium entsteht. Im Ueberschusse von Rhodankaliumlösung löst sich derselbe beim Erwärmen auf; beim Erkalten krystallisirt eine Doppelverbindung von Rhodanthallium mit Rhodankalium in glänzenden, weissen Prismen heraus (Carstanjen).

Kieselsaures Thalliumoxydul, Thallosilicat. — Eine wässerige Lösung von Thalliumoxydul oder kohlensaurem Thalliumoxydul löst amorphe Kieselsäure bei Siedhitze auf. Die Lösung, welche Thallosilicat enthält, scheidet bei Einwirkung von Kohlensäure Kieselsäure aus. Glas oder Porcellan werden durch schmelzendes Thalliumoxydul in Folge der Bildung von kieselsaurem Salze angegriffen (Lamy, Flemming). Durch Zusatz von kohlensaurem Thalliumoxydul statt des kohlensauren Kaliums zum Flintglassatze und Zusammenschmelzen desselben im Glasofen erhält man ein Thalliumflintglas, d. i. ein Glas, welches Thalliumoxydul an Stelle des Kalis enthält; das Glas ist härter und schwerer als gewöhnliches

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1178; 1878, 91. C. Fronmüller, Inauguraldissertation, Marburg 1876.

Flintglas und besitzt einen grösseren Brechungscoëfficienten als jenes (Lamy). Auch das Bleioxyd kann im Glase durch Thalliumoxyd vertreten werden, ein Beweis, dass sich letzteres bald wie ein Alkali, bald wie ein Erzmetalloxyd verhält.

Kieselfluorthallium, $Tl_2SiFl_6 + 2H_2O$, entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Thalliumoxydul in Kieselfluorwasserstoffsäure. Leicht lösliche, tesserale Octaëder (Werther, Kuhlmann).

Chromsaures Thalliumoxydul, Thallochromat, Tl_2CrO_4, entsteht aus Thalliumoxydulsalzen und neutralem chromsaurem Kalium, oder durch Sättigen von Chromsäurelösung mit kohlensaurem Thalliumoxydul in der Siedhitze. Blassgelber Niederschlag, der sich in Säuren löst und aus der Lösung wieder durch Ammoniak gefällt wird. Löst man kohlensaures Thalliumoxydul in überschüssiger Chromsäure auf oder fügt man zu der Lösung eines Thalliumoxydulsalzes dichromsaures Kalium, so erhält man ein orangegelbes Krystallpulver, welches das dem Kaliumsalze entsprechende Thalliumsalz, dichromsaures Thalliumoxydul, $Tl_2Cr_2O_7$, repräsentirt. Wird dieses Salz mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure digerirt, so geht es in trichromsaures Salz, $Tl_2Cr_3O_{10}$, über (Crookes, Willm, Carstanjen). Durch Reduction der Lösung des normalen oder dichromsauren Salzes mit schwefliger Säure oder Weingeist und Verdunsten erhält man grosse Krystalle des Thallium-Chromalauns, $TlCr(SO_4)_2 + 12H_2O$, welcher dem Kalium-Chromalaun völlig gleicht. Nach Th. W. Slater[1]) kann man mittelst der Chromate des Thalliums gelbe und orangerothe Farben von ausserordentlicher Schönheit erhalten. Ein sehr feuriges Grün erhält man beim Glühen von gelbem Thalliumchromat mit Borsäure.

Chromsaures Thalliumoxyd, Thallichromat. — Dunkelgelber Niederschlag, welcher durch neutrales, chromsaures Kalium nach einiger Zeit in der nicht zu verdünnten Lösung eines Thalliumoxydsalzes erzeugt wird.

Wolframsaures Thalliumoxydul, Thallowolframat, Tl_2WoO_4. — Durch Kochen von Wolframsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul oder durch Vermischen einer siedend heissen Lösung dieses Salzes mit wolframsaurem Natrium ($Na_2WoO_4 + 2H_2O$) erhält man das Salz in stark lichtbrechenden, mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen (Flemming[2]).

Molybdänsaures Thalliumoxydul, Thallomolybdat, Tl_2MoO_4, erhält man wie das wolframsaure Salz als feines, krystallinisches Pulver (Flemming). Aus der heissen Lösung dieses Salzes in wässeriger Flusssäure erhält man beim Erkalten glänzende, lichtstrohgelbe, rhombische Prismen von Fluoroxymolybdän-Fluorthallium. Das Salz entsteht auch aus Thalliumoxydulsulfat und dem neutralen Kaliumsalze der Säure (Delafontaine).

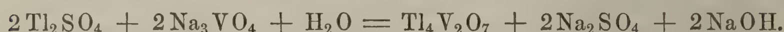
Uransaures Thalliumoxydul, Thallouranat, entsteht nach Bolton[3]), wenn man eine Thalliumoxydullösung zu einer wässerigen

---

[1]) Chem. News 37, 96. — [2]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 4, 34. — [3]) Ann. Chem. 1872, 2, 456.

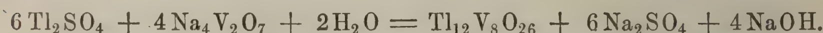
Uranylsalzlösung setzt, als gelber, den Uranaten der Alkalien ähnlicher Niederschlag.

Vanadinsaures Thallium, Thallovanadat. — Die Vanadate des Thalliums sind neuerlich von Th. Carnelley [1]) untersucht und im Allgemeinen denen des Silbers und Bleis ähnlich. — Thalloorthovanadat, Tl_3VO_4, bildet sich beim Zusammenschmelzen von 3 Mol. Thalliumcarbonat mit 1 Mol. Vanadinpentoxyd. Man darf dabei nicht zu stark erhitzen, da sonst etwas Thallium sich verflüchtigt. Die geschmolzene Masse hat eine rothe Farbe und gibt zerrieben ein hellbraunes Pulver. Das Salz hat bei 17° das specifische Gewicht 8·6 und ist nur wenig löslich in Wasser, jedoch leichter als die übrigen Thallovanadate. Bei 15° löst sich 1 Thl. in 999 Thln., bei 100° in 574 Thln. Wasser. — Thallopyrovanadat, $Tl_4V_2O_7$, entsteht durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Thallocarbonat mit 1 Mol. Vanadinpentoxyd oder durch Mischen der kalten Lösungen von Thallosulfat mit Natriumorthovanadat unter Freiwerden von Alkali:



$$2Tl_2SO_4 + 2Na_3VO_4 + H_2O = Tl_4V_2O_7 + 2Na_2SO_4 + 2NaOH.$$

Es bildet ein hellgelbes oder rahmfarbiges Pulver und hat gefällt ein specifisches Gewicht von 8·21, geschmolzen und erkaltet ein solches von 8·812 bei 18·5°. 1 Thl. des Salzes löst sich bei 14° in 4996 Thln., bei 100° in 3840 Thln. Wasser. — Das Thalliummetavanadat, $TlVO_3$, wird durch Zusammenschmelzen gleicher Molecüle Thallocarbonat und Vanadinpentoxyd erhalten und bildet eine schuppig krystallinische Masse von dunkler Farbe, die ein schiefergraues Pulver gibt. Specifisches Gewicht 6·019 bei 17°. 1 Thl. löst sich bei 11° in 11534 Thln., bei 100° in 4756 Thln. Wasser. Versetzt man eine gekochte und wieder erkaltete Lösung von Natriumpyrovanadat mit Thallosulfatlösung, so scheidet sich Thallooctovanadat, $Tl_{12}V_8O_{26}$, als anfangs weisser, flockiger, bald gelb und feinpulverig werdender Niederschlag aus unter Freiwerden von Natron:



$$6Tl_2SO_4 + 4Na_4V_2O_7 + 2H_2O = Tl_{12}V_8O_{26} + 6Na_2SO_4 + 4NaOH.$$

Das specifische Gewicht des Salzes ist 8·59 bei 17·5°. 1 Thl. desselben löst sich bei 14° in 3406 Thln., bei 100° in 3533 Thln. Wasser. Setzt man zu einer wie oben hergestellten Lösung von Natriumpyrovanadat überschüssiges Vanadinpentoxyd und dann Thallosulfat, so entsteht Thallodekavanadat, $Tl_{12}V_{10}O_{31}$, als gelbes Pulver. Ammoniummetavanadat gibt mit Thallosulfat einen Niederschlag von Thallotetrakaidekavanadat, $Tl_{12}V_{14}O_{41}$.

Thallium und Schwefel.

Es sind bis jetzt zwei gut charakterisirte Verbindungen des Thalliums mit Schwefel bekannt, das Thalliumsulfür, dem Thalliumoxydul, und das Thalliumsulfid, dem Thalliumoxyd entsprechend zusammengesetzt;

[1]) Chem. Soc. J. [2] 11, 323; Ann. Chem. Pharm. 166, 155.

ausser diesen Sulfiden kennt man aber noch Verbindungen, die aus Verbindungen dieser beiden Schwefelungsstufen in variablen Verhältnissen bestehen. Diese entsprechen den analog zusammengesetzten Chlorverbindungen, den Thalliumchlorürchloriden: $TlCl$, $TlCl_3$ u. a. m., und sind wie diese durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit vor den anderen Schwefelverbindungen ausgezeichnet.

Thalliumsulfür.

Formel: Tl_2S. — Moleculargewicht = 440. — In 100: Tl = 92·73, S = 7·27.

Diese Verbindung bildet sich beim Zusammenschmelzen von Thallium und Schwefel in den der Formel entsprechenden Verhältnissen, durch Fällung eines Thalliumoxydulsalzes mit Schwefelammonium oder beim Kochen einer alkalischen Thalliumoxydulsalzlösung mit unterschwefligsaurem Natrium. Es ist ein amorpher, tief brauner oder schwarzer Niederschlag, oder eine schwarze, glänzende, blätterige, schwer schmelzbare Masse, welche an der Luft leicht zu schwefelsaurem Salze oxydirt wird. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte Lösung von schwefelsaurem Thalliumoxydul, welche mit einer geringen Menge Schwefelsäure angesäuert ist, erhält man das Sulfür in kleinen, stark glänzenden, schwarzblauen Blättchen, mikroskopischen Tetraëdern (Hebberling). Von Säuren wird das Sulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst. Wenn man neutrale oder saure Lösungen von Thalliumoxydulsalzen mit arseniger Säure versetzt und dann mit Schwefelwasserstoff fällt, oder wenn man zu einer ammoniakalischen Lösung von Arsentrisulfid die ammoniakalische Lösung eines Thalliumoxydulsalzes hinzufügt, so erhält man einen mennigrothen Niederschlag, welcher nach Gunning eine moleculare Verbindung von Arsentrisulfid mit Thalliumsulfür ist, wahrscheinlicher aber als das Thalliumsalz einer Arsensulfosäure anzusehen sein dürfte. Der aus saurer, überschüssiges Thalliumsalz enthaltender Lösung gefällte Niederschlag ist As_2S_3, Tl_2S zusammengesetzt. Die Verbindung ist eine sehr lose, sie zerfällt durch blosses Erhitzen in ihre Bestandtheile. Ammoniak oder fixe Alkalien entziehen derselben Schwefelarsen [1]).

Thalliumsulfid.

Formel: Tl_2S_3. — Moleculargewicht = 504. — In 100: Tl = 80·95 S = 19·05.

Ein völlig amorpher, schwarzer, unter 12° C. harter, spröder, bei Sommertemperatur wie Pech zu Fäden ausziehbarer Körper, welchen man durch Zusammenschmelzen von Thallium mit überschüssigem Schwefel und Verdampfen des Ueberschusses bei Luftabschluss erhält. Er ist in warmer, mässig verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwe-

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1868, 247.

felwasserstoff und ohne Abscheidung von Schwefel, in verdünnteren Säuren unter Abscheidung von Schwefel löslich (Carstanjen). Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Thalliumoxyd, wie man sie erhält, wenn man zu der Lösung eines Thalliumoxydsalzes weinsaures Natrium hinzufügt und dann mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium, oder leitet man in dieselbe Schwefelwasserstoff ein, so erhält man einen braunen Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit zu einer metallisch glänzenden Kugel zusammenschmilzt. Diesen Körper hält Strecker ebenfalls für Tl_2S_3 [1]).

Schwefelkalium-Schwefelthallium. — Man erhält diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Thallosulfat (oder Thalliumchlorür) mit 6 Thln. trocknem kohlensaurem Kalium und 6 Thln. Schwefel und Behandlung der erkalteten Schmelze mit Wasser. Dieselbe bleibt in Form eines dunkel cochenillerothen Krystallpulvers, welches aus quadratischen Tafeln besteht, zurück. Sie hat die Zusammensetzung K_2S, Tl_2S_3 oder $KTlS_2$ und ist das Analagon der entsprechenden Eisenverbindung. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome wird sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefelthallium übergeführt (Schneider [2]).

Fällt man die Verbindung von $TlCl$ und $TlCl_3$ mit Schwefelammonium, oder schmilzt man Thallium mit mehr wie 1 und weniger wie 3 Aeq. Schwefel oder Thalliumsulfür mit Thalliumsulfid zusammen, so erhält man aus beiden Schwefelungsstufen in wechselnden Verhältnissen bestehende Verbindungen, welche leichter als diese schmelzbar sind und nach dem Schmelzen zu grossen, grauschwarzen, glänzenden, säulenförmigen Krystallen erstarren (Carstanjen). Es wurden die Verbindungen $5Tl_2S, 3Tl_2S_3$ und Tl_2S, Tl_2S_3 analysirt.

Thallium und Selen.

Thalliumselenür, Tl_2Se, wie die entsprechende Schwefelverbindung zu erhalten. Das durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul dargestellte Selenür bildet graue, glänzende, beim Trocknen schwarz werdende Blättchen, die leicht zu einer beim Erkalten nicht krystallinisch erstarrenden Masse schmelzen. Diese zeigt auf dem frischen, muscheligen Bruche äusserst lebhaften Metallglanz, dann sofort schön gelbe, violette und blaue Anlauffarben (Carstanjen). Mit Schwefelsäure und Salzsäure entwickelt die Verbindung Selenwasserstoff.

Das Thalliumselenid ist noch nicht in reinem Zustande bekannt. Durch Zusammenschmelzen von Thallium mit mehr wie 1 und weniger wie 3 Aeq. Selen werden krystallinische Massen von variabler Zusammensetzung erhalten (Carstanjen).

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 2, 162. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 135, 215.

Thallium und Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth.

Durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Thallium oder durch Glühen von Thalloorthophosphat im Wasserstoffstrome lässt sich nach Carstanjen kein Phosphorthallium erhalten, doch scheint es nach Crookes durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Thalliumoxydul zu entstehen. Crookes beschreibt es als schwarzes, luftbeständiges Pulver.

Mit Arsen lässt sich Thallium leicht zusammenschmelzen. Die Verbindung zu gleichen Atomen TlAs ist krystallinisch, sehr weich und leicht mit dem Messer zu schneiden. Die frische Schnittfläche ist silberweiss, läuft aber an der Luft bald messinggelb, dann blau an. Mit verdünnten Säuren entwickelt sie Arsenwasserstoff. Die Verbindung mit Antimon, TlSb, wie die Arsenverbindung erhalten, ist äusserst hart, krystallinisch und entwickelt mit Säuren schon in der Kälte Antimonwasserstoff. Die Wismuthverbindung, TlBi, bildet röthlichgraue Krystalle, die leicht schmelzen. Die Schmelze erstarrt bei 170°.

Legirungen des Thalliums.

Das Thallium lässt sich mit den meisten Metallen durch Zusammenschmelzen legiren. Auf diese Weise hat man Legirungen mit Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Zink, Cadmium u. a. m. dargestellt.

Die Natriumlegirung, NaTl, ist silberweiss, deutlich krystallinisch und zerfliesst an der Luft zu einer sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Magnesium lässt sich das Thallium in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Die Legirung mit 5 Proc. Thallium ist geschmeidiger als Magnesium und haltbar, die thalliumreichen Legirungen oxydiren sich leichter als Magnesium. Die Legirung zu gleichen Theilen der Elemente lässt sich an der Flamme leicht entzünden und brennt mit der gewöhnlichen Magnesiumflamme [Mellor[1]), Carstanjen]. Mit Zink, Cadmium, Aluminium sind die Legirungen $ZnTl_2$, $CdTl_2$, $AlTl_2$ dargestellt (Carstanjen).

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Thalliums.

Das Thallium wird am besten als Jodür bestimmt, indem man die Lösung des Oxydulsalzes mit einem Ueberschusse von Jodkalium fällt, den Niederschlag nach einiger Zeit auf einem bei 115° C. getrockneten und gewogenen Filter sammelt, mit Alkohol (wenn es die vorhandenen

[1]) Chem. News **15**, 245.

Salze gestatten) oder mit ganz verdünnter Ammoniakflüssigkeit auswäscht, trocknet und wägt; 100 Jodür entsprechen 61·63 Thallium. Soll das Thallium in Oxydsalzlösungen bestimmt werden, so reducirt man diese zuvor durch schweflige Säure zu Oxydulsalzen. In Oxydsalzen lässt sich das Thallium auch direct, aber weniger genau als nach der vorigen Methode, durch Ausfällen des Thalliums als Oxydhydrat mittelst Kalilauge, Auswaschen desselben mit siedendem Wasser und Wägen des beim Glühen zurückbleibenden wasserfreien Oxyds bestimmen. Will man Thalliumoxyd neben Thalliumoxydul in Salzlösungen bestimmen, so fällt man ersteres durch Kalilauge und scheidet das in dem Filtrate enthaltene Oxydul mittelst Jodkalium als Jodür aus. Auch als schwefelsaures Thalliumoxydul ist das Thallium bestimmbar. Diese Verbindung kann längere Zeit etwas über ihren Schmelzpunkt (dunkelste Rothgluth) erhitzt werden, ohne dass sie Schwefelsäure verliert. Thalliumsalze mit flüchtigen Säuren, Thalliumoxyde, Thalliumsulfide u. a. m. erhitzt man direct in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Bildung von neutralem Oxydulsulfat und wägt dasselbe. Maassanalytisch hat man das Thallium mittelst übermangansauren Kaliums zu bestimmen versucht [1]). Von den Alkalien trennt man das Thallium mittelst Schwefelammoniums, welches alles Thallium als Sulfür fällt. Ebenso kann man es von Kalk und Magnesia trennen. Von diesen, sowie von den alkalischen Erden überhaupt lässt es sich auch dadurch scheiden, dass man es als Jodür ausfällt, oder umgekehrt die alkalischen Erden als Carbonate abscheidet. Von den aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen scheidet man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark saure Lösung. Thallium bleibt gelöst. Eine völlige Trennung von Arsen, Antimon und Zinn ist auf diesem Wege nicht zu erreichen, da die Schwefelverbindungen dieser Metalle Schwefelthallium niederreissen (siehe oben). Von dem Schwefelarsen lässt sich das Schwefelthallium dadurch trennen, dass man das Gemenge abwechselnd mit warmer Salzsäure, dann mit Ammoniak behandelt, es geht dann das Thallium in die saure, das Arsen in die alkalische Lösung. Behandelt man das Gemenge von Schwefelthallium und Schwefelantimon mit Salpetersäure, dampft ein und zieht mit Wasser aus, so bleibt Antimon als antimonsaures Antimonoxyd ungelöst, Thallium geht als Chlorürchlorid in Lösung. Ebenso lässt sich das Thallium von Zinn trennen. Vom Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Chrom und Aluminium trennt man das Thallium dadurch, dass man aus der alles Thallium als Oxydul enthaltenden Lösung die Metalle als Oxyde oder Carbonate durch Kali, Ammoniak oder kohlensaures Alkali ausfällt. Das Filtrat enthält das Thallium als Oxydulhydrat oder Carbonat.

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 370.

Nachtrag.

Zu Seite 6 und 1. Abth., Einl. S. ***83.***

Lothar Meyer und K. Seubert[1]) haben die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet. Ihre Ergebnisse sind in folgender Atomgewichtstafel enthalten:

	O = 1	H = 1
Aluminium	1·694	27·04
Antimon	7·494	119·6
Arsen	4·693	74·9
Baryum	8·575	136·86
Beryllium	0·569	9·08
Blei	12·932	206·39
Bor	0·683	10·9
Brom	4·997	79·76
Cadmium	7·00	111·7
Cäsium	8·315	132·7
Calcium	2·501	39·91
Cer	8·847	141·2
Chlor.	2·2159	35·37
Chrom	3·284	52·45
Didym	9·09	145·0
Eisen	3·501	55·8
Erbium	10·4	166
Fluor	1·194	19·06
Gallium	4·38	69·9
Gold	12·29	196·2
Indium	7·108	113·4
Iridium	12·06	192·5
Jod	7·9284	126·54
Kalium	2·446	39·03
Kobalt	3·67	58·6
Kohlenstoff	0·7502	11·97
Kupfer	3·959	63·18
Lanthan	8·680	138·5
Lithium	0·439	7·01
Magnesium	1·500	23·94
Mangan	3·43	54·8
Molybdän	6·01	95·9

[1]) Die Atomgewichtszahlen der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet. Leipzig 1883.

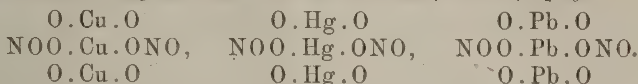
	O = 1	H = 1
Natrium	1·4408	22·995
Nickel	3·67	58·6
Niob	5·87	93·7
Osmium	12·2	195
Palladium	6·66	106·2
Phosphor	1·940	30·96
Platin	12·177	194·3
Quecksilber	12·52	199·8
Rhodium	6·52	104·1
Rubidium	5·34	85·2
Ruthenium	6·49	103·5
Sauerstoff	1·00	15·96
Scandium	2·755	43·97
Schwefel	2·0037	31·98
Selen	4·942	78·87
Silber	6·7456	107·66
Silicium	1·754	28·0
Stickstoff	0·8779	14·01
Strontium	5·47	87·3
Tantal	11·42	182
Tellur	8·00	127·7 [1])
Thallium	12·76	203·7
Thorium	14·534	231·96
Titan	3·15	50·25
Uran	15·03	239·8
Vanadin	3·20	51·1
Wasserstoff	0·06265	1·00
Wismuth	13·00	207·5
Wolfram	11·50	183·6
Ytterbium	10·81	172·6
Yttrium	5·61	89·6
Zink	4·065	64·88
Zinn	7·353	117·35
Zirkonium	5·66	90·4

Zu Seite 40.

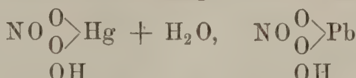
Viele sogenannte basische Salze lassen sich auch als neutrale oder saure Salze solcher Säuren betrachten, in denen im Anhydrid mehr Atome Sauerstoff ersetzt sind als in den normalen oder als solche betrachteten Säuren. Die gewöhnliche Schwefelsäure, H_2SO_4 oder $SO_2(OH)_2$, bildet z. B. mit Kupferoxyd das neutrale Kupfersulfat, $CuSO_4$ oder $SO_2{<}^{O}_{O}{>}Cu$. Es existiren aber auch die sogenannten basischen Salze, $2CuO, SO_3$ und $3CuO, SO_3$. Diese lassen sich als neutrale Salze der Tetra- und Perhydroxylschwefelsäure, $SO(OH)_4$ und $S(OH)_6$, betrachten, also als $SO(O_4Cu_2)$ und $S(O_6Cu_3)$. In demselben Sinne sind die Zink-

[1]) Oder Te = 7·91; 126·3.

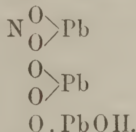
und Cadmiumsalze, $2\,ZnO, SO_3$, $2\,CdO, SO_3 + H_2O$, neutrale Salze der Tetrahydroxylschwefelsäure, $SO(OH)_4$, also $SO(O_4Zn_2)$, $SO(O_4Cd_2) + H_2O$. Auch viele sogenannte basische Salpetersäuresalze lassen sich als neutrale Salze mehrfach hydroxilirter Salpetersäuren betrachten. So sind z. B. Salze der Orthosalpetersäure, $NO(OH)_3$: das Kupfersalz, $3\,CuO, N_2O_5$, das Quecksilbersalz, $3\,HgO, N_2O_5$, und das Bleisalz, $3\,PbO, N_2O_5$:



Die Salze $2\,HgO, N_2O_5 + 3\,H_2O$ und $2\,PbO, N_2O_5 + H_2O$ lassen sich entweder als saure Salze der Orthosalpetersäure, mithin als



betrachten oder als neutrale Salze der Pyrosalpetersäure, $H_4N_2O_7$ resp. $N_2O_3(OH)_4$, also $Hg_2N_2O_7 + 3\,H_2O$ oder $Pb_2N_2O_7 + H_2O$. Man muss aber auch bei dieser Ableitung wirkliche basische Salze in dem S. 40 angegebenen Sinne annehmen. Es existirt z. B. ein Zinksulfat, $4\,ZnO, SO_3 + 10\,H_2O$, ein Kupfersalz, $4\,CuO, SO_3 + 4\,H_2O$, während doch zur Bildung der Salze der Perhydroxylschwefelsäure auf 1 Mol. SO_3 nur 3 Mol. Oxyd nöthig sind. Diese Salze sind daher als basische Salze der Tetrahydroxylschwefelsäure zu betrachten, nämlich als $SO(OZnOH)_4 + 8\,H_2O$, $SO(OCuOH)_4$. In diesem Sinne ist auch das Bleisalz, $6\,PbO, N_2O_5, H_2O$, ein basisches Salz der Perhydroxylsalpetersäure, $N(OH)_5$:

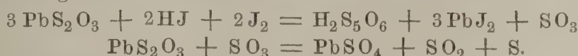


Viele andere complicirter zusammengesetzte sogenannte basische Salze lassen sich als neutrale Salze condensirter Säuren betrachten (vergl. 2. Abth., S. 629).

Zu Seite 128.

Nach V. Lewes [1]) lassen sich durch Verdunsten der Wackenroder'schen Flüssigkeit (1. Abth., S. 764 u. f.), die zur Hälfte mit Kali oder Baryt neutralisirt ist, im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirte

[1]) Chem. Soc. J. **39**, 68. Ueber die Pentathionsäure vergl. Kessler, Ann. Chem. **200**, 256; E. Pfeiffer, Arch. Pharm. [3] **14**, 334; T. Takamatsu und W. Smith, Chem. Soc. J. **37**, 592, **41**, 162; Ann. Chem. **207**, 68; J. Stingl und Th. Morawsky, J. pr. Chem. [2] **20**, 76; Spring, Ann. Chem. **213**, 329; Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3] **1**, Nr. 2. V. Lewes, Chem. Soc. J. **41**, 300. Nach Takamatsu und Smith kann man Pentathionsäure synthetisch durch Einwirkung einer möglichst concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure auf unterschwefligsaures Blei darstellen:



$$3\,PbS_2O_3 + 2\,HJ + 2\,J_2 = H_2S_5O_6 + 3\,PbJ_2 + SO_3$$
$$PbS_2O_3 + SO_3 = PbSO_4 + SO_2 + S.$$

Nach Spring erhält man jedoch auch so nur eine Lösung von etwas Schwefel in Tetrathionsäure.

Salze der Pentathionsäure erhalten. Zuerst krystallisirten Tetrathionate, dann Gemenge von Tetra- und Pentathionaten und zuletzt reine Pentathionate. Dieselben hatten die Zusammensetzung $K_2S_5O_6 + 2H_2O$, $K_2S_5O_6 + H_2O$, $K_2S_5O_6$, $BaS_5O_6 + 3H_2O$. Die Salze liessen sich nicht unzersetzt umkrystallisiren; es bildeten sich bei dem Versuche, dies auszuführen, stets Tetrathionate. Starke Kalilauge zersetzt die Lösung der Salze unter Bildung von Sulfit, unterschwefligsaurem Salze und freiem Schwefel. Silbernitrat erzeugt einen gelben, am Lichte sich dunkel färbenden, Quecksilberoxydulnitrat einen citronengelben, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, ammoniakalische Silberlösung eine braunviolette Färbung. Spring[1]) hat die Versuche von Lewes wiederholt und dieselben nicht bestätigen können. Er erhielt zuerst unreines Trithionat, dann ein Salz, welches mehr Schwefel als ein Tetrathionat und weniger als ein Pentathionat enthielt und saure Reaction besass, zuletzt ganz unreine, mit Schwefel gemischte Salze, die eine trübe und saure Lösung gaben. Auch Th. Curtius[2]) konnte keine Pentathionate aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit erhalten.

Zu Seite 193, 345 und 495.

Es sind von Th. Salzer[3]) in neuerer Zeit ausser den beschriebenen noch folgende Kalium- und Natriumsalze der Unterphosphorsäure (Subphosphate) dargestellt: Das neutrale Kaliumsalz, $K_4P_2O_6 + 8H_2O$[4]), bildet rhombische Tafeln, ist in $^1/_4$ seines Gewichts Wasser, nicht in Weingeist löslich, schmilzt bei 40°, verliert bei 60° $6H_2O$, bei 150° den Rest und zersetzt sich in höherer Temperatur. Das Trikaliumsubphosphat, $K_3HP_2O_6$, bildet monokline Krystalle, löst sich in $^1/_2$ Thl. Wasser und reagirt alkalisch. Das Dikaliumsalz, $K_2H_2P_2O_6$, krystallisirt entweder mit $3H_2O$ in leicht verwitternden, rhombischen Prismen oder mit $2H_2O$ in luftbeständigen, monoklinen Tafeln. Das Monokaliumsalz, $KH_3P_2O_6$, bildet monokline Prismen und löst sich in $1^1/_2$ Thln. kalten und $^1/_2$ Thl. heissen Wassers. Beim Umkrystallisiren geht es zum grossen Theil in Trikaliumdisubphosphat, $K_3H_5(P_2O_6)_2 + 2H_2O$ über, das Salzer früher irrthümlich als Dikaliumsubphosphat, $K_2H_2P_2O_6 + H_2O$ (S. 192), bezeichnet hat. Von Natriumsalzen ist von Salzer noch dargestellt das Mononatriumsubphosphat, $NaH_3P_2O_6$, das monokline Tafeln bildet und beim Umkrystallisiren in das Dinatriumsalz, $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$, übergeht. Wird letzteres mit $^1/_4$ Mol. Soda so lange gekocht, als sich Kohlensäure entwickelt, so erhält man Pentanatriumdisubphosphat, $Na_5H_3(P_2O_6)_2 + 20H_2O$, in dünnen monoklinen Tafeln. Es löst sich in 15 Thln. kalten Wassers, reagirt schwach sauer, verwittert sehr leicht und liefert beim Verdunsten seiner Lösung hauptsächlich ein Gemenge von Di- und Trinatriumsubphosphat. Auch ein Monoammoniumsubphosphat, $NH_4H_3(P_2O_6)$, kann leicht in Krystallkörnern erhalten werden. Die Unterphosphorsäure ist also sicher eine vierbasische Säure.

---

[1]) Ann. Chem. **213**, 361. — [2]) J. pr. Chem. [2] **24**, 225. — [3]) Ann. Chem. **211**, 1. — [4]) Salzer schreibt die Formel der Säure jetzt $H_4P_2O_6$ und betrachtet sie als vierbasisch, wie dies schon 2. Abth., S. 406 als wahrscheinlich bezeichnet worden ist.

Zu Seite 200.

Das specifische Gewicht der Lösungen von Kaliumcarbonat ist nach Th. Gerlach [1]) bei 15⁰ und einem Procentgehalte von:

Procent K_2CO_3	Specifisches Gewicht	Procent K_2CO_3	Specifisches Gewicht
2	1·0183	28	1·2789
4	1·0366	30	1·3011
6	1·0551	32	1·3242
8	1·0740	34	1·3473
10	1·0928	36	1·3708
12	1·1124	38	1·3948
14	1·1320	40	1·4187
16	1·1520	42	1·4434
18	1·1724	44	1·4681
20	1·1929	46	1·4931
22	1·2140	48	1·5186
24	1·2352	50	1·5441
26	1·2568	52	1·5705

Zu Seite 240, 444, 507, 607, 681.

Von den Seite 45 charakterisirten Sulfosalzen sind diejenigen, in welchen das Antimonpentasulfid die Rolle des Säureanhydrids spielt, wichtig und mögen hier nachträglich beschrieben werden. Es sind die Kalium-, Natrium-, Baryum-Salze der Säure H_3SbS_4 (2. Abth., S. 598) und werden Sulfantimoniate genannt.

Kaliumsulfantimoniat. — Zur Darstellung des Salzes kocht man 11 Thle. geschlämmtes *Antimonium crudum*, 1 Thl. Schwefel, 6 Thle. kohlensaures Kalium, 3 Thle. gebrannten, zu zartem Brei gelöschten Kalk, mit 20 Thln. Wasser 2 Stunden lang, oder lässt dies Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden stehen, indem man es öfters umschüttelt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen gelbliche, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche der Formel $2K_3SbS_4 + 9H_2O$ entsprechen. Digerirt man Antimonpentasulfid mit Kalilauge, so scheidet sich antimonsaures Kalium aus (zweifach-saures, Rammelsberg), und concentrirt man die entstandene Lösung, so schiessen daraus lange nadelförmige Krystalle an, eine Verbindung von Sulfantimoniat und Antimoniat: $K_3SbS_4 + KSbO_3 + 5H_2O$.

Natriumsulfantimoniat. — (Antimonpentasulfid-Natrium. Krystallisirt: Schlippe'sches Salz.) Krystallisirt: $Na_3SbS_4 + 9H_2O$; Moleculargewicht = 479·3. — In 100: Na_2S = 24·41, Sb_2S_5 = 41·79, H_2O = 33·80.

Dieses Sulfosalz, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es in grossen Krystallen erhalten werden kann, und wichtig wegen der Benutzung zur Darstellung eines Goldschwefels von constanter Zusammen-

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 8, 279.

setzung (siehe diesen) lässt sich auf trockenem und auf nassem Wege gewinnen.

Nach der Vorschrift von Schlippe[1]), dem Entdecker des Salzes, schmilzt man 8 Thle. trocknes schwefelsaures Natrium, 4 Thle. Schwefelantimon und 2 Thle. Kohle in einem bedeckten Tiegel bis zur vollständigen Reduction des Schwefelsäuresalzes, kocht hierauf die geschmolzene Masse, unter Zusatz von 1 Thl. Schwefel, bis zur Auflösung desselben, filtrirt die Lauge ab und bringt sie, wenn nöthig durch Einkochen, zur Krystallisation. Kaum bedarf der chemische Process einer Erläuterung. Durch Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natrium entsteht Schwefelnatrium (Natriumsulfuret), dieses verbindet sich mit dem Antimonsulfid zu Sulfantimoniit und dieses verwandelt sich, wie bekannt, durch Kochen mit Schwefel in Sulfantimoniat. Ein Antheil Sulfantimoniat wird, nach Rose und Duflos[2]), auch schon beim Schmelzen gebildet, unter Abscheidung von metallischem Antimon. Der Zusammensetzung des Salzes nach ist die Menge des Schwefelantimons in der gegebenen Vorschrift zu gering. Man kann auf 8 Thle. schwefelsaures Natrium $6^1/_2$ Thle., ja, wenn man die Abscheidung von metallischem Antimon berücksichtigt, noch etwas mehr Schwefelantimon anwenden. Wenn man der schmelzenden Masse Schwefel zusetzte, so würde das wegen Mangels an Schwefel ausgeschiedene Antimon mit zur Bildung von Sulfantimoniat benutzt werden können. Setzt man dem Gemenge Schwefel zu, so verdampft dieser vor der Einwirkung.

Kocht man Natronlauge mit Antimonsulfid (Schwefelantimon), wobei, wie aus Früherem (2. Abth., S. 581) bekannt, Antimonoxyd und Sulfantimoniit entstehen, bis zur Sättigung, und setzt man dann Schwefel hinzu, so verwandelt sich das Sulfantimoniit durch Aufnahme von Schwefel in Sulfantimoniat. Auf gleiche Weise verwandelt sich jede kochende Auflösung von Natriumsulfantimoniit, welche beim Erkalten Kermes liefern würde, mag dieselbe nun durch Kochen von Natronlauge, oder einer Auflösung von kohlensaurem Natrium, mit Schwefelantimon oder durch Kochen einer Natriumantimonleber erhalten sein, — in eine Auflösung von Natriumsulfantimoniat, wenn man derselben eine hinreichende Menge von Schwefel zusetzt. Es ergibt sich daher ganz von selbst, dass man direct Auflösungen von Sulfantimoniat erhält, wenn man ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel mit Natronlauge behandelt, und dass Sulfantimoniat enthaltende Antimonlebern resultiren, wenn man kohlensaures Natrium, Schwefelantimon und Schwefel, in dem erforderlichen Verhältnisse gemengt, der Schmelzung unterwirft. Solche Lebern liefern dann natürlich beim Erkalten ihrer Abkochung keinen Kermes. Sind in diesen Fällen Natron und Schwefel in grösserer Menge vorhanden, als es zur Bildung von Sulfantimoniat erforderlich ist, so muss natürlich gleichzeitig Natriumpolysulfid gebildet werden, wie es 2. Abth., S. 596 beim Goldschwefel angeführt wurde.

Auf folgende Weise kann operirt werden. Man löst 3 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natrium in einem eisernen Kessel in dem Fünffachen Wasser, mischt, unter fortwährendem Umrühren, 1 Thl. gebrannten Kalk, der mit 3 Thln. Wasser zu einem Brei gelöscht worden ist, 2 Thle. Schwefelantimon und $^1/_3$ Thl. Schwefelblumen hinzu und kocht $1^1/_2$ Stunde lang

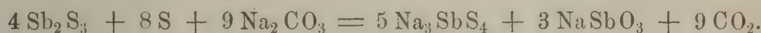
---

[1]) Schw. J. **33**, 320. — [2]) Brandes Arch. (1) **31**, 94.

oder so lange, bis die graue Färbung ganz verschwunden ist, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers. Dann wird decantirt oder filtrirt, der Rückstand nochmals mit 6 Thln. Wasser gekocht, filtrirt und ausgesüsst. Sämmtliche Laugen verkocht man nun zur Krystallisation. Braune Färbung der Lauge beseitigt man leicht durch etwas Natronlauge. Die erhaltenen Krystalle spühlt man mit Wasser ab, dem ein wenig Natronlauge zugesetzt ist, und trocknet sie möglichst rasch.

Andere haben andere Verhältnisse der Materialien empfohlen. Der Hamburger Codex: 9 Thle. kohlensaures Natrium in dem sechsfachen Gewichte Wasser gelöst und durch die erforderliche Menge Kalkbrei ätzend gemacht, $1^1/_2$ Thle. Schwefelblumen, $4^1/_2$ Thle. präparirtes Schwefelantimon. — Frederking[1]): 18 kohlensaures Natrium, 5 Kalk mit Wasser gelöscht, 80 Wasser, 9 Schwefelantimon, 3 Schwefelblumen. — Mohr: 9 kohlensaures Natrium durch Kalk (2) ätzend gemacht, 3 Schwefelantimon, 1 Schwefel. — Mitscherlich: $32^1/_2$ krystallisirtes kohlensaures Natrium (12 wasserfreies), 13 Kalk, 13 Schwefelantimon, $3^1/_4$ Schwefel. Es ist nicht durchaus erforderlich, die Einwirkung der Stoffe auf einander durch Siedhitze zu unterstützen; man kann eben so gut bei gelinder Wärme, unter häufigem Umschütteln oder Umrühren, in Digestion stehen lassen. Anstatt des krystallisirten kohlensauren Natriums kann eine entsprechende, durch Titrirung gefundene Menge der gereinigten calcinirten Soda des Handels genommen werden (Mohr).

Nach Mitscherlich wird der Process der Bildung des Natriumsulfantimoniats durch folgendes Schema ausgedrückt:



$$4\,Sb_2S_3 + 8\,S + 9\,Na_2CO_3 = 5\,Na_3SbS_4 + 3\,NaSbO_3 + 9\,CO_2.$$

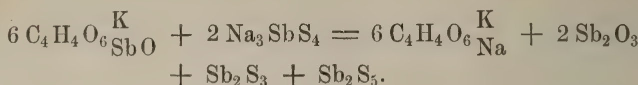
Auf 5 Mol. Sulfantimoniat entstehen also gleichzeitig 3 Mol. Antimoniat, welche ungelöst bleiben. Mitscherlich bemerkt, dass auch arsenhaltiges Schwefelantimon eine arsenfreie Lösung des Sulfantimoniats gebe, indem das Arsen wahrscheinlich als arsensaures Calcium im Rückstande bleibe.

Das Schlippe'sche Salz bildet grosse farblose, oder schwach gelbliche Tetraëder. Es löst sich in Wasser sehr leicht (in 2·9 Thln. bei 15°), in Weingeist aber nicht auf, wird daher aus der wässerigen Auflösung durch Weingeist gefällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, besitzt einen kühlend salzigen Schwefellebergeschmack. An der Luft bedecken sich, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, die Krystalle, und ebenso die Auflösung mit einem braunen, kermesartigen Ueberzuge, in Folge der Oxydation des Sulfurets. Die Lösung enthält dann, nach längerer Zeit, kohlensaures und unterschwefligsaures Natrium. Man bewahrt die Krystalle am besten unter natronhaltigem Weingeist oder unter der, mit etwas Natronlauge vermischten Mutterlauge auf. Das frisch bereitete Salz dient zur Darstellung des Goldschwefels, welcher durch Säuren aus der Lösung desselben gefällt wird (siehe diesen). Ein Doppelsalz von Natriumsulfantimoniat und unterschwefligsaurem Natrium, $Na_3SbS_4 + Na_2S_2O_3 + 20\,H_2O$, wird zuweilen beim Eindampfen der Mutterlauge des Schlippe'schen Salzes erhalten und bildet sechsseitige spitze Pyramiden und Nadeln. Versetzt man eine Lösung von Brechweinstein mit gelöstem Schlippe'-

---

[1]) Arch. Pharm. (2) 28, 64.

schen Salze, so bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der Trioxyd, Trisulfid und Pentasulfid von Antimon enthält, während weinsaures Kalium-Natrium in Lösung geht:



$$6\,C_4H_4O_6{}^{K}_{SbO} + 2\,Na_3SbS_4 = 6\,C_4H_4O_6{}^{K}_{Na} + 2\,Sb_2O_3 + Sb_2S_3 + Sb_2S_5.$$

Ammoniumsulfantimoniat. — Durch Auflösen von Antimonpentasulfid in Schwefelammonium erhält man eine Auflösung des Salzes. Sie wird beim Eindampfen oder Vermischen mit Weingeist zersetzt.

Calciumsulfantimoniat und *Calcaria sulfurato-stibiata* (*Calx Antimonii cum Sulfure*, *Hepar Sulfuris calcareum*; kalkhaltige Antimonleber, spiessglanzhaltige Kalkschwefelleber.

Kocht man Antimonpentasulfid und Einfach-Schwefelcalcium (durch Glühen von schwefelsaurem Calcium und Kohle dargestellt) mit Wasser, so entsteht eine Auflösung von Calciumsulfantimoniat, aus welcher keine Krystalle erhalten werden können, indem Weingeist nur eine ölige Flüssigkeit ausscheidet. Wenn man Antimonsulfid (Schwefelantimon) und Schwefel mit Kalkmilch kocht, so entsteht auf gleiche Weise wie mit Natronlauge (siehe Natriumsulfantimoniat) ein Auflösung von Calciumsulfantimoniat, welche bei der Zersetzung durch Salzsäure Goldschwefel liefert.

Unter dem Namen *Calcaria sulfurato-stibiata* und den oben angeführten anderen Namen war früher und ist noch jetzt hier und da ein Präparat officinell, welches nach der, auch von einigen neueren Pharmacopoeen aufgenommenen Vorschrift des Entdeckers Hoffmann, auf folgende Weise bereitet wird. Man mengt 3 Thle. *Antimonium crudum*, 4 Thle. Schwefel und 16 Thle. gebrannte Austerschalen (reinen Kalk) sehr innig und glüht das Gemenge in einem gut bedeckten Tiegel bei mässig starkem Feuer anhaltend. Nach dem Erkalten entfernt man die oberste weisse Lage des Tiegelinhalts und hebt das Uebrige, was gelblich ist, als das Präparat in gut zu verschliessenden Gläsern auf. — Andere Pharmacopoeen geben andere Vorschriften, durch welche das Verhältniss der Bestandtheile geändert wird, weshalb sich der Apotheker bei der Bereitung genau an die Vorschrift der Landespharmacopoe zu halten hat. Um das Präparat durch gleichförmige Erhitzung möglichst gleichförmig zu erhalten, darf man nicht grössere Quantitäten in einem einzigen Tiegel glühen, sondern muss man solche in mehrere kleinere Tiegel vertheilen.

Man erkennt, dass das Präparat eine Kalkschwefelleber ist, in welcher sich ein Antheil des Schwefelcalciums mit Antimonpentasulfid zu einem Sulfantimoniate verbunden hat, dass dasselbe also ein Gemenge von Calciumsulfantimoniat, Schwefelcalcium und schwefelsaurem Calcium darstellt. Vielleicht finden sich auch Sulfantimoniit und Sauerstoffverbindungen des Antimons darin. Die Bildung der Bestandtheile des Präparats ergibt sich vollständig aus dem, was bei der Kalkschwefelleber und bei der Antimonleber gesagt worden ist.

Die *Calcaria sulfurato-stibiata* stellt ein gelbliches oder bräunliches Pulver dar. Sie besitzt den scharfen Schwefellebergeschmack. Mit Säuren übergossen wird dieselbe durch Abscheidung von Schwefelantimon rothbraun gefärbt unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Von

Wasser wird sie nur theilweise aufgelöst, die Auflösung enthält Calciumsulfantimoniat, lässt daher auf Zusatz von Säuren, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Goldschwefel fallen. Die Güte des Präparates wird an diesen Eigenschaften erkannt. Wird es in nicht gut bedecktem Tiegel geglüht, so ist es weiss und enthält dann nur geringe Mengen von Sulfuret und von Sulfosalz.

Auch der nasse Weg ist zur Darstellung einer antimonhaltigen Kalkschwefelleber empfohlen worden (*Calx Antimonii cum Sulfure via humida parata*). Man soll 3 Thle. gepulverten gebrannten Kalk (gebrannte Austerschalen) mit 1 Thl. Goldschwefel mengen, dem Gemenge unter Umrühren 12 Thle. heisses Wasser zusetzen und die Masse in einer Porzellanschale, unter fortwährendem Umrühren, bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen. Durch Einwirkung des gebrannten Kalkes auf das Antimonpentasulfid muss Calciumsulfantimoniat entstehen unter gleichzeitiger Bildung von antimonsaurem Calcium. Das so erhaltene Präparat ist im Aeussern dem vorigen ähnlich, es löst sich aber von demselben mehr in Wasser auf und die Auflösung lässt auf Zusatz von einer Säure Goldschwefel in reichlicher Menge fallen, ohne dass, wie man sagt, dabei eine beachtenswerthe Menge von Schwefelwasserstoff entweicht, was auf das Vorkommen einer Verbindung in der Auflösung deutet, welche den Schwefelwasserstoff zersetzt (Pagenstecher[1]).

Baryumsulfantimoniat. — Die Auflösung von Antimonpentasulfid in einer Auflösung von Schwefelbaryum gibt, mit Weingeist gemischt, farblose, sternförmig gruppirte Krystalle von: $Ba_3(SbS_4)_2 + 6H_2O$. — Eine Auflösung des nämlichen Salzes erhält man, wenn die durch Glühen von 2 Thln. gepulvertem Schwerspath, 1 Thl. Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) und 1 Thl. Holzkohlenpulver erhaltene Masse nach dem völligen Erkalten mit Wasser ausgekocht wird. Wagner[2]) hat vorgeschlagen, dieselbe durch Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure zur Darstellung einer Orangefarbe (Gemenge von Antimonpentasulfid und schwefelsaurem Baryum) zu benutzen. Das Strontiumsalz wird aus der analogen Auflösung durch Weingeist als eine ölige Flüssigkeit gefällt.

Das Silbersulfantimoniat, Ag_3SbS_4, wird durch Eintröpfeln einer Auflösung von salpetersaurem Silber in eine Auflösung von Natriumsulfantimoniat erhalten. Beim Erhitzen gibt es Schwefel aus und hinterlässt 96,2 Proc. einer Verbindung, Ag_3SbS_3, welche also wie das dunkle Rothgültigerz zusammengesetzt ist. Das Bleisulfantimoniat verhält sich auf gleiche Weise. In Hinsicht auf die Salze der übrigen Metalle verweise ich auf die Abhandlung von Rammelsberg[3]).

Auch den beschriebenen Salzen entsprechende Selenverbindungen können erhalten werden.

Zur Darstellung des krystallisirten Natriumselenantimoniats: $Na_3SbSe_4 + 9H_2O$, verfährt man nach Hofacker[4]) auf folgende Weise: Man schmilzt 4 Thle. reines (schwefelfreies) kohlensaures Natrium mit 6 Thln. Antimonselenid, 3 Thln. Selen und 1 Thl. Kohlenpulver in einem bedeckten hessischen Tiegel zusammen, indem man so lange mässige Hitze

---

[1]) Buchner, Repert. Pharm. **14**, 217. — [2]) Chem. Centralbl. 1858, 602. — [3]) Pogg. Ann. **52**, 193. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **107**, 6.

gibt, bis die Masse ruhig fliesst. Dieselbe wird sodann ausgegossen, nach dem Erkalten rasch pulverisirt und mit 2 Thln. Selenpulver in einen, etwa die zwölffache Menge kochenden Wassers enthaltenden bis $^2/_3$ gefüllten Kolben geschüttet und so lange Zeit gekocht, bis das Selenpulver gelöst ist. Der Kolben wird nun vom Feuer genommen, rasch luftdicht verkorkt und ruhig stehen gelassen; die decantirte Flüssigkeit hierauf weiter eingedampft, bis sich am Rande des Kolbens eine Krystallrinde zu zeigen beginnt, sodann in ein cylindrisches Gefäss geschüttet und nach dem Erkalten mit einer Schicht starken Alkohols vorsichtig übergossen. Nach längerer Zeit werden auf diese Weise tetraëdrische Krystalle des Salzes von orangerother Farbe und ansehnlicher Grösse erhalten. Die Berührung der Luft reicht hin, sogleich eine Zersetzung derselben, unter Abscheidung von Selen, zu bewirken, wodurch ihre Farbe immer dunkler roth wird. Sie können nicht ohne Verlust an Selen von ihrem Krystallwasser befreit werden; sie lösen sich in etwa 2 Thln. kalten Wassers, nicht in Alkohol, welcher die Verbindung aus der wässerigen Lösung pulverförmig abscheidet.

Eine Lösung der Krystalle fällt Zinksalze röthlich, Cadmiumsalze rothbraun, die Lösungen der übrigen schweren Metalle schwarz oder rothbraun.

Zu Seite 504 und 2. Abth., Seite 1131.

Arsenmolybdänsaures Ammonium. — Schon H. Rose hatte gezeigt, dass Arsensäure mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammonium einen gelben, dem durch Phosphorsäure hervorgebrachten ähnlichen Niederschlag gibt[1]). Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist nach Debray[2]) vielleicht $3(NH_4)_2O, As_2O_5, 20MoO_3$ oder $(NH_4)_3AsO_4, 10MoO_3$. Kocht man denselben zur Zerstörung des Ammoniaks mit Königswasser, so entstehen zwei Arsenmolybdänsäuren neben etwas Molybdänsäure. Man verdampft die Flüssigkeit, zieht die Arsenmolybdänsäuren mit wenig Wasser aus, setzt etwas Salpetersäure hinzu, filtrirt und lässt unter einer Glocke verdunsten. Es bilden sich dann in der syrupdicken Flüssigkeit allmälig gelbe und weisse Krystalle, welche mechanisch getrennt werden können. Die gelben Krystalle halten hartnäckig Salpetersäure zurück. Die Zusammensetzung ist $As_2O_5, 20MoO_3 + 27H_2O$, doch ist die Wasserbestimmung nicht ganz sicher. Die Säure krystallisirt in schiefen Prismen. Ihre wässerige Lösung gibt mit angesäuerten Lösungen von Kaliumsalzen einen gelben krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $3K_2O, As_2O_5, 20MoO_3$ oder $K_3AsO_4, 10MoO_3$. Die weissen Krystalle haben die Zusammensetzung $As_2O_5, 6MoO_3 + 16H_2O$. Diese Säure bildet gerade rhomboidale Prismen, welche, wenn sie aus einer viel Salpetersäure enthaltenden Lösung anschiessen, undurchsichtig sind, durch Umkrystallisiren aus Wasser aber leicht klar erhalten werden können. Die Säure gibt mit Alkalien einen weissen, gelatinösen, in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag, der sich in Säuren und Alkalien löst. Durch

---

[1]) Dem entsprechend muss es 2. Abth., S. 1131 heissen: Mit Sicherheit sind nur Verbindungen von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure mit der Molybdänsäure bekannt. — [2]) Compt. rend. 78, 1408.

Neutralisation dieser Lösungen wird er wieder gefällt. Auch mit Metallsalzen gibt die Säure gelatinöse Niederschläge, wenn man die Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt. Das Ammoniumsalz hat die Zusammensetzung $4(NH_4)_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + aq$. Löst man diese Salze in der ursprünglichen Säure, so entstehen saure krystallisirbare Salze, wie $(NH_4)_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 4H_2O$ und $Na_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 12H_2O$. Dieselben Salze werden auch durch Mischen des molybdänsauren Salzes in salpetersaurer Lösung mit der theoretischen Menge Arsensäure und Verdampfen erhalten. Das Ammoniumsalz bildet dicke, glänzende Octaëder, das Natriumsalz prismatische Krystalle. H. Seyberth[1]) hat durch Kochen einer Lösung von Molybdänsäure und Arsensäure bei Gegenwart von Ammoniak ein arsenmolybdänsaures Ammonium erhalten, das nach ihm die Zusammensetzung $2NH_4O, As_2O_5, 7MoO_3 + 5H_2O$ besitzt. Die freie Säure konnte durch Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure oder aus dem Ammoniumsalze mit Königswasser erhalten werden und entsprach der Formel $As_2O_5, 7MoO_3 + 14H_2O$ oder $As_2Mo_7O_{29}H_6 + 11H_2O$.

Zu Seite 693.

Nach den neuesten Untersuchungen von Nilson und Petersson[2]) ist die Dampfdichte des Chlorberylliums bei Temperaturen von 686° bis 812° entsprechend der Formel $BeCl_2 = 2{\cdot}853$ bis 2·793 (ber. 2·770), bei niederen Temperaturen etwas grösser (4·174 bei 520°, 3·067 bei 589°), ähnlich wie das specifische Gewicht des Schwefeldampfes (auch das des Essigsäure- und Ameisensäuredampfes) unter entsprechenden Umständen höher gefunden wird (1. Abth., S. 546). Danach nimmt das Beryllium sicher die Stellung ein, die diesem Metall in der dritten Abtheilung gegeben, und das Atomgewicht ist = 9·1. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass das Gesetz von Dulong und Petit für das Beryllium zu einem anderen Atomgewichte führt, als das von Avagadro, doch dürfte sich dies aus der Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur erklären lassen (vergl. S. 693 die Ansicht von Lothar Meyer).

Zu Seite 746.

Nach Bunsen[3]) wird das arsensaure Ammonium-Magnesium schon beim Erhitzen auf 102° bis 105° wasserfrei.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 391. — [2]) Daselbst 1884, 987. — [3]) Ann. Chem. **192**, 314.

Berichtigungen zur ersten Abtheilung.

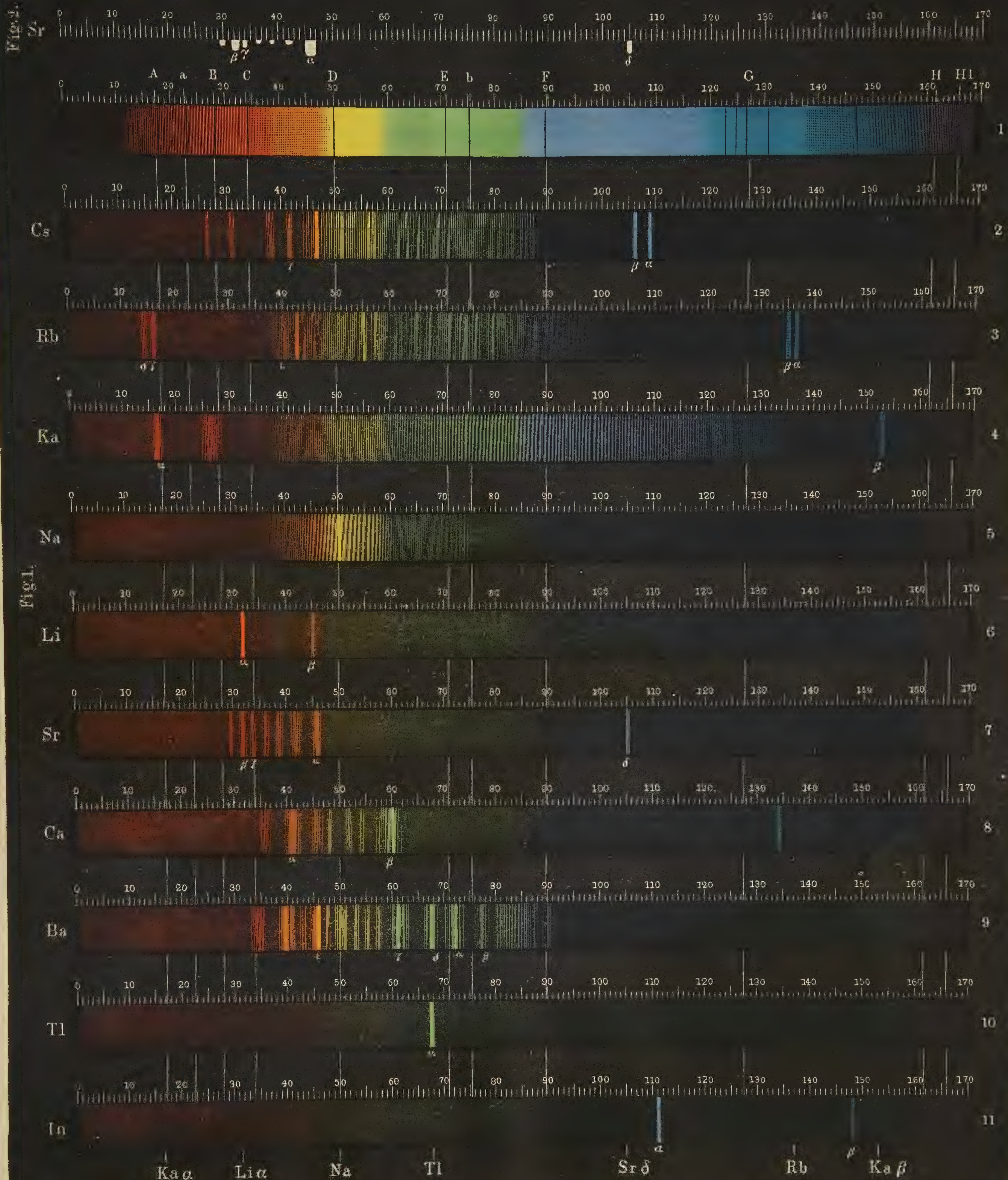
Seite 509, Zeile 9 von unten, ist statt „128“ zu lesen „6·25“.
Seite 641, Zeile 13 von oben, ist statt „Schwefelsäureäther“ zu lesen „Schwefligsäureäther“.
Seite 730, Zeile 7 von oben, ist statt „$SOCl_2$“ zu lesen „SO_2Cl_2“ und statt „$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$“ zu lesen „$SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$“.

Berichtigungen zur zweiten Abtheilung.

Seite 218, Zeile 16 von oben, ist statt „Pyroschwefelsäureanhydrid“ zu lesen „Pyroschwefelsäure“.
Seite 318, Zeile 21 und 22 von unten, ist statt „die mit Chlorwasserstoff die beständigste, die mit Jodwasserstoff die unbeständigste“ zu lesen „die mit Chlorwasserstoff die unbeständigste, die mit Jodwasserstoff die beständigste“.
Seite 391, Zeile 28 von oben, ist statt „$2\,C_2H_3(UrO)_2O_2 + 3\,H_2O$“ zu lesen „$2\,C_2H_3(UrO)O_2 + 3\,H_2O$“. Es ist dann Ur = 120; setzt man dagegen Ur = 240, wie Seite 1167 u. ff., so muss die Formel $(C_2H_3O_2)_2UrO_2 + 3\,H_2O$ geschrieben werden.
Seite 575, Zeile 10 von unten, ist statt „2 Mol.“ zu lesen „1 Mol.“.
Seite 873, Zeile 2 von unten, ist statt „Gautier“ zu lesen „Gal“.
Seite 875, Zeile 11 von unten, ist statt „2 K Cy, Ag Cy“ zu lesen „2 (K Cy, Ag Cy)“.
Seite 878, Zeile 13 von unten, ist statt „$Fe\begin{matrix}\diagup CN-\\\diagdown CN=\end{matrix}$“ zu lesen „$Fe\begin{matrix}\diagup (CN)_3-\\\diagdown (CN)_3=\end{matrix}$“.
Seite 890, Zeile 2 von unten, ist statt „der normalen Cyansäure“ zu lesen „der Cyansäure“.

Berichtigungen zur dritten Abtheilung.

Seite 25, Zeile 14 von oben, ist statt „AgO_2“ zu lesen „Ag_2O_2“.
Seite 102, Zeile 2 von unten (in Anmerk. 3) ist statt „des Jodkaliums“ zu lesen „des Jods in Jodkaliumlösung“ und statt „Seite 467“ zu lesen „Seite 437“.
Seite 464, Zeile 10 und 11 von oben, ist statt „Lithium und Natrium“ zu lesen „Lithion und Natron“.
Seite 653, Zeile 8 von oben, ist statt „erst bei Rothglühhitze“ zu lesen „bei 75⁰“.
Seite 690, Zeile 3 und 9 von oben, ist statt „Handbuch“ zu lesen „Handl.“ und Zeile 10 statt „Overs“ zu lesen „Oefvers“.
Seite 768, Zeile 2 von oben, ist statt „1·27“ zu lesen „— 1·27“.
Seite 785, Zeile 13 von oben, ist statt „In 100: Zn“ zu lesen „In 100: ZnO“.
Seite 938, Zeile 6 von oben, ist statt „45 Messing“ zu lesen „45 Zink“.


Fig. 2.
Sr
β γ
α
δ
A a B C D E b F G H H1
1
Cs
2
Rb
3
Ka
4
Na
5
Fig. 1.
Li
6
Sr
7
Ca
8
Ba
9
Tl
10
In
11
Ka α
Li α
Na
Tl
Sr δ
Rb
Ka β

Y 10 20 C 110 120

Salpetersaures Natron

Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq. Krystallw.

Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq. Krystallw.

Schwefelsaures Natron wasserfrei

wasserfrei

Baryt

B

M

A 0 10 20 D 110 120

mie, II. 3. Zu Seite 47.



